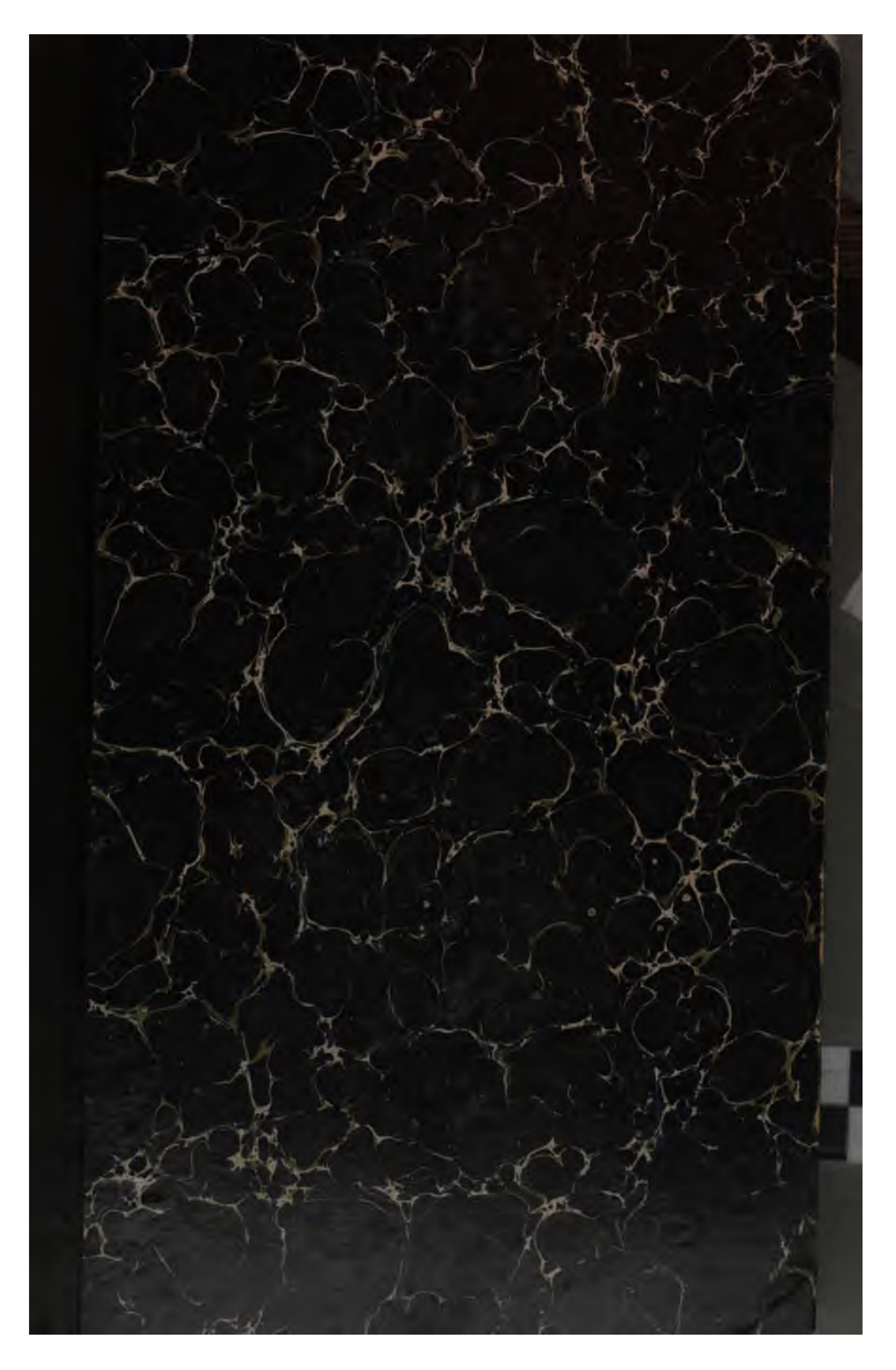
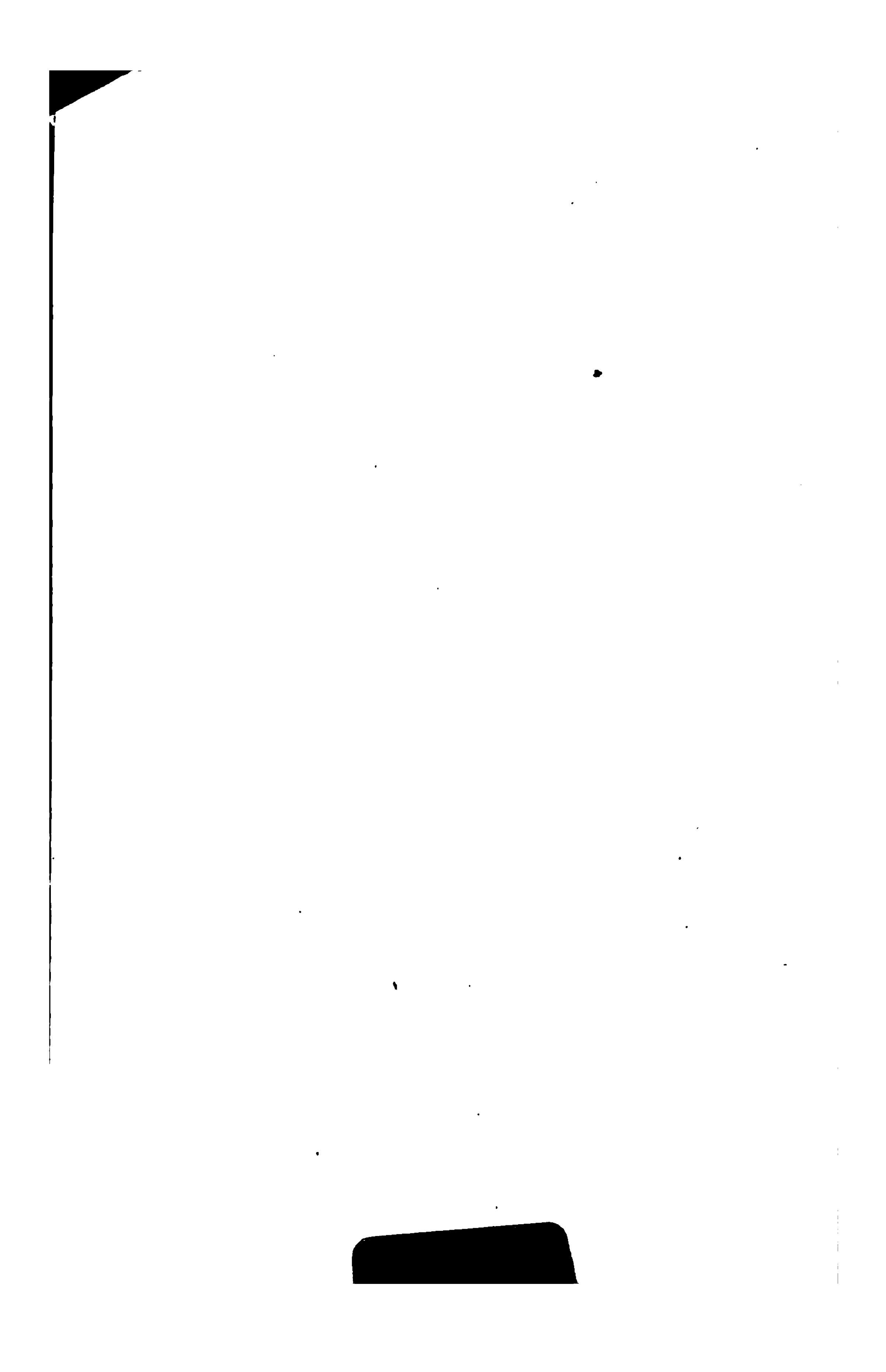












SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

NEUNUNDNEUNZIGSTER BAND.

WIEN, 1891.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XCIX. BAND. ABTHEILUNG II. b.

JAHRGANG 1890 — HEFT I BIS X.

(Mit 1 Tafel und 7 Textfiguren.)

WIEN, 1891.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

INHALT.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. I. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.



I. SITZUNG VOM 9. JÄNNER 1890.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie durch das am 27. December v. J. erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes, k. k. Ministers a. D. Dr. Alfred Freiherrn v. Kremer in Wien (Ober-Döbling) erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben Ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt den eben erschienenen 56. Band der Denkschriften vor.

Die Direction des Meteorologischen Observatoriums der königl. Universität in Upsala dankt für die Betheilung mit den Publicationen der österreichischen Polarstation Jan Mayen.

Ferner sind Dankschreiben eingelangt, und zwar von Prof. Dr. A. Grünwald in Prag für die ihm zur Fortsetzung seiner spectrologischen Untersuchungen — und von Dr. Bohuslav Brauner in Prag für die ihm zur Fortsetzung seiner Arbeiten über das Tellur bewilligte Subvention.

Der Secretär legt folgende zwei Arbeiten aus dem Laboratorium für chemische Technologie an der k. k. technischen Hochschule in Brünn vor:

1. „Über eine neue allgemeine Reaction auf Stickstoff in organischen Substanzen", von Prof. Ed. Donath.
2. „Zur chemischen Zusammensetzung von *Molimia coerulea* (Mönch.) vom Königsberg bei Raibl", von G. Hattensaur.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrer-Bildungsanstalt in Linz übersendet eine vorläufige Mittheilung über neue Gallmilben.

Der Vorsitzende, Herr Hofrath Prof. J. Stefan überreicht eine Mittheilung: „Über elektrische Schwingungen in geraden Leitern."

Herr Dr. James Moser überreicht zwei Arbeiten aus dem physikal.-chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien, und zwar:

1. „Elektrische Schwingungen in luftverdünnten Räumen ohne Elektroden."
2. „Über die Leitungsfähigkeit des Vacuums."

Über Phenylammelin und Phenylisocyanursäure

von

A. Smolka und **A. Friedreich.**

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. December 1889.)

Wir beschrieben Synthesen des Ammelins aus Dicyandiamid und Harnstoff [1] und aus Biguanid und Harnstoff.[2] Es liess sich erwarten, dass man in analoger Weise monalkylirte Ammeline wird darstellen können, wenn man statt Biguanid oder Harnstoff Alkylderivate dieser Verbindungen verwendet. Der Mühe werth schien schon aus dem Grunde eine Beschäftigung mit dieser Frage, weil bis nun ein einziges monalkylirtes Ammelin bekannt ist, welches vor längerer Zeit von Hofmann und Olshausen[3] aus Cyanätholin und Ammoniak erhalten worden ist. In der That fanden wir auf die angedeutete Weise das Phenylammelin, und dieses gab uns als Umwandlungsproduct die Monophenylisocyanursäure, über welche wir gleichzeitig berichten.

A. Phenylammelin.

I. Vorerst wurde ein Versuch mit Phenylbiguanid und Harnstoff angestellt. Wir mischten salzsaures Phenylbiguanid (durch Erhitzen von Dicyandiamid, Anilinsalz und Alkohol im Einschlussrohre erhalten) im molecularen Verhältnisse mit Harnstoff und erhitzten das Gemenge im Paraffinbade etwa eine halbe Stunde lang auf 150—160° C. Das Gemisch schmolz, entwickelte Ammoniak, worauf sich ein weisser Körper auszuscheiden begann,

[1] Diese Monatshefte, Bd. IX, S. 701.
[2] Daselbst, Bd. X, S. 86.
[3] Berl. Ber., Bd. III, S. 275.

bis endlich alles fest wurde. Die mit Wasser ausgekochte Schmelze hinterliess einen Rückstand, der nach sehr gutem Waschen bei 120° getrocknet wurde. Im Filtrat war kein Anilin, wohl aber Salmiak nachweisbar.

0·1214 *g* dieser Substanz gaben bei 728·3 *mm* Druck und 15° C. 37·1 cm^3 = 34·86% N.[1]

0·1548 *g* einer von anderer Darstellung herrührenden Substanz lieferten bei 733·7 *mm* Druck und 16° 47·7 cm^3=35·07% N.

Für Phenylammelin verlangt die Rechnung 34·48% N.

Der Process muss nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\underset{\text{Phenylbiguanidchlorhydrat}}{C_2H_6(C_6H_5)N_5.HCl} + CO(NH_2)_2 = \underset{\text{Phenylammelin.}}{C_3H_4(C_6H_5)N_5O} + NH_4Cl + NH_3$$

Wie sich durch Vergleichung mit später dargestelltem Phenylammelin herausstellte, war der gewonnene Körper wirklich damit identisch, nur nicht völlig rein; da seine Reinigung erhebliche Schwierigkeiten verursacht und die Ausbeute vieles zu wünschen übrig liess, begnügten wir uns bloss damit, die Bildung des Phenylammelins aus Phenylbiguanid und Harnstoff zu constatiren und suchten nach anderen Wegen, auf denen der Verbindung leichter zu begegnen wäre.

II. Wir versuchten nun, Dicyandiamid und Monophenylharnstoff, welchen wir aus Anilinsalz und Kaliumcyanat darstellten, auf einander einwirken zu lassen. Beide wurden, wie früher, im Verhältniss von je einem Molekül mit einander verrieben und im Paraffinbade etwa ³/₄ Stunden auf 150—160° erhitzt. Die sich dabei darbietenden Erscheinungen waren wesentlich dieselben wie im vorher beschriebenen Versuche: Schmelzung, Entweichen von Ammoniak und endlich Festwerden der Schmelze. Diese wurde zuerst mit Wasser, dann zur Entfernung von etwa unverbundenem Phenylharnstoff mit 95%igem Alkohol ausgekocht, filtrirt und endlich nach gründlichem Waschen mit Wasser und Alkohol bei 120° getrocknet. Im Filtrat war ebenfalls kein Anilin nachzuweisen. Eine Stickstoffbestimmung verschaffte

---

[1] Der Stickstoff wurde stets im Zulkowsky'schen Apparate gemessen.

uns Gewissheit über die Identität dieser Verbindung mit dem im Falle I erhaltenen Körper; denn

0·1911 *g* derselben gaben bei 721·4 *mm* Druck und 17° C. 59·6 *cm*³ = 35·00% N.

Auch die Ausbeute war etwas ergiebiger: aus 0·7 *g* Dicyandiamid erhielten wir z. B. 1·0 *g* Phenylammelin, während nach der Gleichung

$$\underset{\text{Dicyandiamid}}{C_2H_4N_4} + CON_2H_3(C_6H_5) = \underset{\text{Phenylammelin}}{C_3H_4(C_6H_5)N_5O} + NH_3$$

1·69 *g* davon entstehen sollten; die erhaltene Menge entspricht also 59% der berechneten Ausbeute.

Aber auch diese Methode befriedigte uns nicht, die Substanz war noch immer nicht genügend rein.

Dass wir in beiden Fällen wirklich Phenylammelin vor uns hatten, erhellt übrigens nicht allein aus der in den Producten gefundenen Stickstoffmenge; wir überführten beide durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in die weiter unten zu beschreibende Phenylisocyanursäure, die ein charakteristisches Umwandlungsproduct des Phenylammelins bildet.

III. Es ist immerhin denkbar, dass auch Biguanid und Monophenylharnstoff in dem gewünschten Sinne auf einander reagiren. Wir schmolzen desshalb unter genauer Einhaltung der früher angegebenen Bedingungen Biguanidchlorhydrat mit Monophenylharnstoff zusammen; beim Schmelzen entwich Ammoniak, das Filtrat enthielt aber diesmal Anilin; beim Kochen der Flüssigkeit verrieth es sich durch den Geruch, im Übrigen entstand auch mit Chlorkalk die von Runge für Anilin als charakteristisch angegebene purpurviolette Färbung.

Die ausgekochte und getrocknete Schmelze war dem gewöhnlichen Anilin sehr ähnlich, jedenfalls hatte sie nicht das Aussehen des Phenylammelins; die Ausbeute war sehr gering.

0·1071 *g* der trockenen Substanz gaben bei 734·5 *mm* Druck und 17° C. 51·1 *cm*³ = 54·53% N; Ammelin enthält davon 55·12%.

Wir erhielten somit aus Biguanid und Monophenylharnstoff bloss gewöhnliches Ammelin und nicht Phenylammelin. Seine Bildung verläuft nach folgendem Process:

$$C_2H_7N_5.HCl + CON_2H_3(C_6H_5) = C_3H_5N_5O + C_6H_5.NH_2.HCl + NH_3$$

Biguanid-chlorhydrat — Ammelin.

IV. Da Dicyandiamid und Monophenylharnstoff auf einander unter Bildung von Phenylammelin reagiren, Biguanid und Monophenylharnstoff aber nicht, lag die Vermuthung nahe, die Cyangruppe des Dicyandiamids könne in Übereinstimmung mit Bamberger's und Rathke's Ansicht über die Constitution dieser Körper sich wohl mit der phenylirten Amidogruppe des Harnstoffes verbinden, dass hingegen die Amidogruppe des Dicyandiamids oder eine von beiden des Biguanids unter Abgabe eines Wasserstoffatoms an die phenylirte Amidogruppe des Phenylharnstoffs Anilin erzeugt.

Darnach konnte mit einiger Wahrscheinlichkeit vorhergesagt werden, dass bei Einwirkung von α-Diphenylharnstoff $CO{=}(NH.C_6H_5)_2$ auf Dicyandiamid $CN{-}NH{-}C(NH){-}NH_2$ die eine Phenylamidogruppe des substituirten Harnstoffes zur Cyangruppe des Dicyandiamids treten werde, die andere dieser Gruppen aber mit dem Amid des Dicyandiamids Anilin bilden könnte; es war dabei noch der Vortheil einer gewissen Flüssigerhaltung der Schmelze durch das ausgeschiedene Anilin absehbar, bei welchem Umstande die Reaction besser und leichter verlaufen kann, als wenn das ganze Gemisch zum Schlusse der Operation fest erstarrt. Alle diese Voraussetzungen trafen in der That ein.

Nach angestellten Vorversuchen erwies sich folgende Vorschrift zur Darstellung des Phenylammelins in jeder Beziehung als zufriedenstellend: Dicyandiamid und α-Diphenylharnstoff (aus Harnstoff und Anilin erhalten) werden in acquimolecularem Verhältnisse, von letzterem jedoch ein geringer Überschuss, aufs innigste zusammengerieben und sodann in einem auf 185—190° angeheizten Paraffinbade etwa eine Stunde erhitzt. Die Mischung erweicht nach kurzer Zeit und bald verräth der charakteristische Geruch ein Entweichen von Anilin. Nach der angegebenen Zeit nimmt man die Schmelze mit heissem, etwa 95%igem Alkohol

auf, zerreibt sie sehr fein, kocht wiederholt mit Alkohol aus, filtrirt und wäscht am Filter gut aus.

Aus dem Filtrat krystallisiren Nadeln von α-Diphenylharnstoff (gefunden 13·31% N, berechnet 13·21%), zugleich scheidet sich etwas Phenylammelin aus, welches sich von den Nadeln gut abschlämmen lässt; endlich enthält das Filtrat Anilin.

Das ausgewaschene Phenylammelin präsentirt sich nach dem Trocknen als ein zartes, abfärbendes, weisses Pulver, manchmal mit einem sehr schwachen rosenrothen Stich. Man erhält es so analysenrein; dies ist umso erwünschter, als bei der sehr geringen Löslichkeit der Verbindung in den gewöhnlichen Lösungsmitteln eine Reinigung auf sehr grosse Schwierigkeiten stösst. Die Ausbeute ist sehr gut: wir erhielten 79—85·5% der Menge, welche nach der Reactionsgleichung

$$\underset{\text{Dicyandiamid}}{C_2H_4N_4} + CO \overset{.}{=} (NH.C_6H_5)_2 = \underset{\text{Phenylammelin}}{C_3H_4(C_6H_5)N_5O} + C_6H_5NH_2$$

entstehen soll, wobei noch bemerkt werden muss, dass der allerdings geringe Antheil des bei den Waschoperationen in Alkohol gelösten Phenylammelins nicht in Rechnung gezogen wurde.

Das bei 120° C. getrocknete Phenylammelin, welches von verschiedenen Darstellungen stammte, hatte folgende Zusammensetzung:

1. 0·1137 *g* Substanz gaben bei 742·6 *mm* Druck und 16° C. 33·4 cm^3 = 34·05% N.
2. 0·1443 *g* der Verbindung gaben bei 721·3 *mm* Druck und 18° C. 45·0 cm^3 = 34·87% N.
3. 0·1617 *g* Substanz lieferten bei 730·2 *mm* Barometerstand und 16·5° C. 49·4 cm^3 = 34·76% N.
4. 0·3021 *g* Phenylammelin gaben 0·5931 *g* CO_2 = 53·54% C und 0·1201 *g* = 4·42% H.

Für Phenylammelin $C_3H_4(C_6H_5)N_5O$:

	Berechnet	Gefunden
C....	53·20%	53·54%
H ...	4·43	4·42
N ...	34·48	34·56 (im Mittel).

Eigenschaften des Phenylammelins.

Das Phenylammelin bildet ein weisses, zartes, stark abfärbendes Pulver, welches in Wasser ganz unlöslich ist; in Mineralsäuren, ebenso beim Erwärmen mit verdünnter Essigsäure, wie auch in fixen Alkalien löst es sich leicht auf, in Ätzammoniak und heisser Sodalösung dagegen schwieriger, aus welch letzterer es beim Abkühlen theilweise wieder herausfällt. Kochender Alkohol nimmt sehr wenig von der Substanz auf; beim Erkalten des Alkohols fällt etwas Phenylammelin heraus, welches unter dem Mikroskop schöne Nadeln zeigt. Auch in siedendem Nitrobenzol löst sich nur wenig von dem Körper auf.

Bei wiederholtem Abdampfen mit concentrirter Salzsäure oder leichter nach etwa fünfstündigem Digeriren mit dieser Säure im Einschlussrohre bei 150° bildet das Phenylammelin die weiter unten zu beschreibende Monophenylisocyanursäure und Ammoniak.

$$C_3H_4(C_6H_5)N_5O+2H_2O = 2NH_3+C_3H_2(C_6H_5)N_3O_3.$$

Beim Erhitzen am Platinblech schmilzt das Phenylammelin unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes, welcher bei stärkerem Erhitzen selbstverständlich völlig verbrennt.

Salze des Phenylammelins.

Beim Erwärmen mit Säuren löst sich das Phenylammelin zu Salzen auf, von denen die mit gewöhnlichen Säuren in der Regel sehr leicht löslich sind und schlecht krystallisiren, so dass von der Reindarstellung der meisten abgesehen werden musste.

Salzsaures Phenylammelin. Löst man Phenylammelin in der berechneten Menge warmer, mässig concentrirter Salzsäure auf, so scheiden sich nach dem Erkalten der Lösung kleine, sternförmig gruppirte Nadeln des Chlorhydrates aus. Das Salz ist wasserfrei.

1. 0·1044 *g* der bei 125° getrockneten Substanz gaben bei 741·1 *mm* Druck und 13° C. 26·5 cm^3 = 29·67% N.
2. 0·3292 *g* Salz gaben 0·1954 *g* AgCl = 14·68% Cl.

Für salzsaures Phenylammelin $C_3H_4(C_6H_5)N_5O.HCl$

	Berechnet	Gefunden
N....	29·23%	29·67%
Cl ...	14·82	14·68.

In Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Salzsaures Phenylammelinplatinchlorid. Fügt man zu einem Brei von concentrirter Salzsäure und Phenylammelin concentrirte Platinchloridlösung und erwärmt, so löst sich alles auf; nach dem Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln aus, welche sich jedoch schon beim Waschen mit Wasser zersetzen und einen weissen Rückstand von Phenylammelinchlorhydrat hinterlassen. Zweckmässig verfährt man bei der Darstellung dieses Salzes in der Weise, dass man die erwähnte Lösung mit starkem Alkohol versetzt und erkalten lässt; die ausgeschiedenen Nadeln werden schliesslich mit Alkohol gewaschen.

0·5502 *g* der bei 120° getrockneten Platinverbindung hinterliessen beim Glühen 0·1358 *g* = 24·68% Pt; die Theorie verlangt für $[C_3H_4(C_6H_5)N_5O]_2.PtCl_4$ 24·08% Pt.

Krystallwasser enthält das mit Alkohol ausgefällte Doppelsalz keines. Die Verbindung ist im Wasser leicht löslich und wird schon beim Waschen damit in Platinchlorid und Phenylammelinchlorhydrat zersetzt.

Saures schwefelsaures Phenylammelin. Phenylammelin wurde in mässig concentrirter, überschüssiger, heisser Schwefelsäure gelöst; beim Eindunsten der Lösung im Vacuum schied sich eine strahlige Krystallmasse aus, von welcher abgepresst und bis zur Gewichtsconstanz im Vacuum getrocknet 0·4782 *g* bei 115° C. 0·0117 *g* = 2·45% H_2O verloren, während für $C_3H_4(C_6H_5)N_5O.H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ 2·90% H_2O gefunden werden sollten.

0·4522 *g* des entwässerten Salzes gaben 0·3440 *g* $BaSO_4$ = = 31·34% SO_4 (Rechnung für wasserfreies Salz 31·89% SO_4).

Das saure Sulfat des Phenylammelins krystallisirt undeutlich, enthält $^1/_2$ Molekül Krystallwasser, ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt zwischen 125—130° C. unter Zersetzung, indem es sich dabei braun färbt.

Das Phenylammelinnitrat ist in Wasser ebenfalls leicht löslich und krystallisirt sehr schlecht; es wurde daher nicht weiter untersucht.

Phenylammelinsilbernitrat. Versetzt man eine Lösung des Phenylammelins in Salpetersäure mit concentrirter Silbernitratlösung, so scheiden sich beim Stehen schöne Nadeln aus, in welchen qualitativ Salpetersäure nachgewiesen wurde. Dieselben sind wasserfrei; 0·2271 *g* derselben gaben 0·0423 *g* = = 18·63% Ag; ferner lieferten 0·1730 *g* der Substanz bei 16·5° C. und 726·3 *mm* Druck 41·7 cm^3 = 27·28% N.

Eine Verbindung $2C_3H_4(C_6H_5)N_5O.AgNO_3$ enthält 18·75% Ag und 26·74% N.

Derselbe Körper wurde noch unter anderen Umständen erhalten: beim Versetzen einer schwach salpetersauren Phenylammelinlösung mit überschüssiger concentrirter Silbernitratlösung entsteht ein weisser Niederschlag; wird derselbe in sehr wenig überschüssigem Ammoniak gelöst, so scheiden sich nach einigem Stehen lebhaft glänzende Nadeln aus, die mit der vorher beschriebenen Verbindung identisch sind, denn 0·3474 *g* derselben hinterliessen beim Glühen 0·0644 *g* = 19·11% Ag.

In Wasser ist die Verbindung ziemlich schwer löslich, leicht in Salpetersäure und Ammoniak. Beim Erhitzen findet infolge des Salpetersäuregehaltes eine lebhafte Verbrennung statt.

B. Phenylisocyanursäure.

Es wurde bereits erwähnt, dass das Phenylammelin bei wiederholtem Abdampfen mit concentrirter Salzsäure, oder besser beim Erhitzen damit unter Druck in Phenylisocyanursäure übergeht.

Zweckmässig erhitzt man das Phenylammelin mit concentrirter Salzsäure 4—5 Stunden bei 150° im Einschlussrohr. Darnach sind im Rohre Krystalltafeln ausgeschieden; nach dem Verdünnen des Röhreninhaltes mit Wasser wurde aufgekocht

und die Lösung filtrirt; aus dem Filtrat fielen beim Abkühlen sehr schöne glänzende Nadeln heraus, welche nur abgesaugt und getrocknet zu werden brauchen, um die Säure analysenrein zu geben. Das Filtrat von den Nadeln enthielt Salmiak, daher musste die Bildung der Phenylisocyanursäure nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$C_3H_4(C_6H_5)N_5O+2H_2O = C_3H_2(C_6H_5)N_3O_3+2NH_3.$$

Die Ausbeute entspricht nahezu der Theorie, wenn nicht über 150° und nicht zu lange erhitzt wurde.

Die Substanz ist wasserfrei.

1. 0·1722 *g* derselben gaben bei 733·9 *mm* Druck und 14° 31·1 cm^3 = 20·84% N.
2. 0·2156 *g* der Substanz lieferten bei 738·2 *mm* Barometerstand und 18° 39·4 cm^3 = 20·91% N.
3. 0·2566 *g* der Verbindung gaben 0·4971 *g* CO_2 = 52·84% C und 0·0811 *g* H_2O = 3·51% H.

Für Phenylisocyanursäure $C_3H_2(C_6H_5)N_3O_3$:

	Berechnet	Gefunden
C....	52·68%	52·84%
H ...	3·41	3·51
N....	20·49	20·88 (im Mittel).

Eigenschaften. Die Säure krystallisirt in wasserfreien, lebhaft glänzenden Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem leichter löslich; von siedendem Alkohol wird sie schwer aufgenommen, nach dem Erkalten der Lösung fällt sie ebenfalls in Nadeln heraus. In Ammoniak ist die Verbindung sehr leicht löslich, ebenso in fixen Alkalien. Über 240° schmilzt die Säure, zum Theil dabei sublimirend. Beim Einschliessen mit concentrirter Salzsäure zerfällt sie bei 200° nach fünf Stunden in Anilin, Kohlensäure und Ammoniak; der Röhreninhalt bildet nach dieser Zeit eine klare Lösung, beim Öffnen des Rohres entweicht viel Kohlensäure. Dampft man die Lösung ein, so lässt sich in dem Rückstande mit Kalilauge Ammoniak nachweisen; mit wässeriger Chlorkalklösung entsteht die von Anilin her-

rührende purpurviolette Färbung. Der Zerfall der Säure findet in folgender Gleichung Ausdruck:

$$C_3H_2(C_6H_5)N_3O_3 + 3H_2O = 3CO_2 + 2NH_3 + C_6H_5.NH_2.$$

Salze der Phenylisocyanursäure.

Die Phenylisocyanursäure ist zweibasisch, bildet aber vorzugsweise saure Salze, die im Allgemeinen leichter löslich sind als jene der gewöhnlichen Isocyanursäure. Mit Kupfervitriol entsteht ein rosenrother, unbeständiger Niederschlag.

Natriumsalz. Beim Sättigen der wässerigen Lösung der Säure mit Soda erhält man nach entsprechender Concentration im Vacuum ein nicht rein darzustellendes, in strahligen Massen krystallisirendes, sehr leicht lösliches Salz.

Bariumsalz. Eine ammoniakalische Lösung der Säure wird mit überschüssigem Chlorbarium anhaltend gekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das saure Bariumsalz $[C_3H(C_6H_5)N_3O_3]_2.Ba + 3H_2O$ aus. Bemerkenswerth ist, dass bei gleicher Behandlung der gewöhnlichen Cyanursäure zwei Wasserstoffatome durch Barium ersetzt werden.

1. 0·5160 *g* des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben bei 125° 0·0470 *g* H_2O = 9·11% H_2O ab. Die obige Formel verlangt 9·01% H_2O.
2. 0·4590 *g* des entwässerten Salzes gaben 0·2000 *g* $BaSO_4$ = = 25·62% Ba.
3. 0·1993 *g* des wasserfreien Salzes lieferten bei 731·4 *mm* Druck und 16° 27·3 *cm*³ = 15·64% N.

Für wasserfreies saures phenylisocyanursaures Barium $[C_3H(C_6H_5)N_3O_3]_2.Ba$:

	Berechnet	Gefunden
N.....	15·41%	15·64%
Ba....	25·14	25·62.

Das Salz krystallisirt in seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln und ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Kupfersalz. Man erhält es am besten in folgender Weise: Die ammoniakalische Lösung der Phenylisocyanursäure gibt mit

Kupfervitriol eine blaue Lösung; versetzt man diese mit Salzsäure, so fällt ein weisser Niederschlag heraus; gibt man nun einen sehr geringen Überschuss von Ätzammoniak hinzu, so löst sich anfänglich alles, sofort darauf fällt aber das rosenrothe Kupfersalz. Es ist indess sehr unbeständig; schon beim Waschen mit Wasser färbt es sich oberflächlich grün, von kochendem Wasser wird es in kürzester Zeit in ein blaugrünes Salz verwandelt.

Silbersalze. Versetzt man die Lösung von der einem Moleküle entsprechenden Menge Phenylisocyanursäure mit dem äquivalenten Gewichte von Silbernitrat, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus, von welchem im getrockneten Zustande 0·3132 *g* 0·1106 *g* Ag = = 35·31% Ag gaben. Das saure phenylisocyanursaure Silber $C_3HAg(C_6H_5)N_3O_3$ enthält 34·62% Ag.

Wird dagegen eine ammoniakalische Lösung der Säure längere Zeit mit stark überschüssiger concentrirter Silbernitratlösung gekocht, so erhält man einen weissen, pulverigen, dem vorigen ähnlichen Niederschlag, von welchem 0·3621 *g* 0·1846 *g* = = 51·12% Ag lieferten, während im normalen phenylisocyanursauren Silber 51·55% Ag enthalten sind.

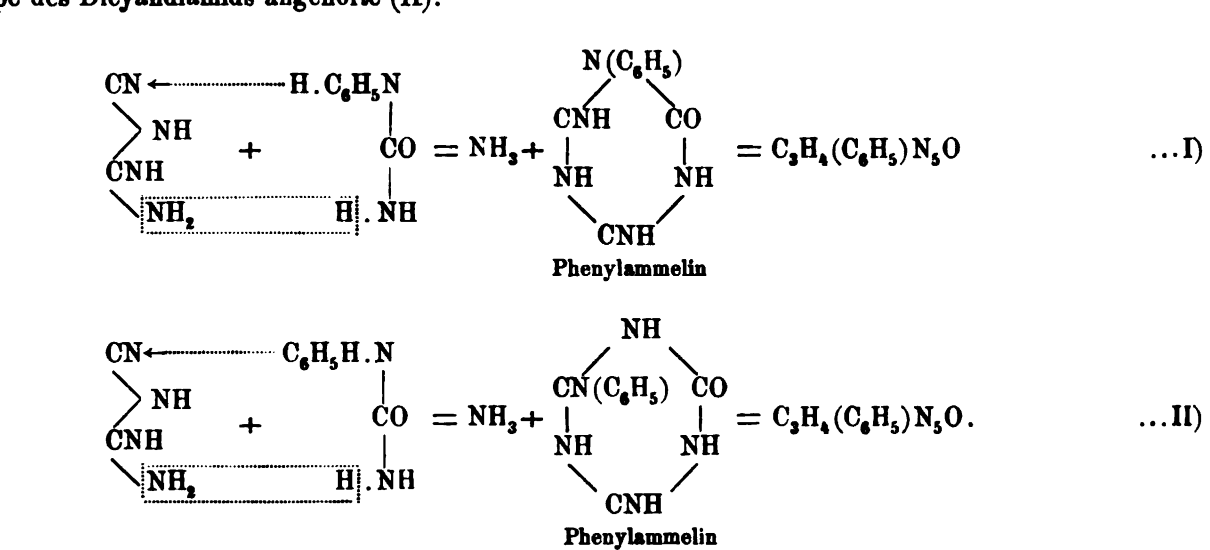
Ganz rein waren die Niederschläge wohl nicht, denn unter dem Mikroskop waren neben Prismen in beiden Fällen auch noch Nadeln und anscheinend amorphe Theile zu bemerken; sie lassen jedoch schliessen, dass die Phenylisocyanursäure zweierlei Salze, saure und normale, zu bilden vermag.

In einer früheren Abhandlung über das Ammelin[1] haben wir die vorläufige Ansicht ausgesprochen, das Ammelin wäre ein Carbamindicyandiamid; diese Ansicht fand in unseren späteren Untersuchungen, die demnächst publicirt werden sollen, keine Bestätigung. Es muss vielmehr angenommen werden, dass der Harnstoff mit dem Dicyandiamid zu einem Ringe zusammentritt, in welchem eine Carbonylgruppe enthalten ist.

Auch bei dem Phenylammelin haben dieselben Verhältnisse statt, aber es sind hier, wenn nur die Synthese desselben aus

[1] Diese Monatshefte, Bd. IX, S. 701.

Dicyandiamid und Phenylharnstoff ins Auge gefasst wird, zwei verschiedene Möglichkeiten denkbar: entweder tritt das Phenyl an Stelle des Wasserstoffatomes in eine Imidgruppe des Ringes, d. h. es bleibt bei seinem eigenen Stickstoffatom (I), oder es geht in eine Imidgruppe bei dem Kohlenstoffatom, welches ursprünglich der Cyangruppe des Dicyandiamids angehörte (II):



Will man nun die Synthese des Phenylammelins aus Phenylbiguanid und Harnstoff durch Constitutionsformeln zum Ausdrucke bringen, so ist nur dann eine gezwungene Atomwanderung ausgeschlossen, wenn man

dem Phenyl in einer Ring-Imidgruppe des Ammelins den Platz anweist; vorausgesetzt muss dabei werden, dass das Phenyl in einer Amidgruppe des Biguanids sich befindet, was ja auch namentlich aus dem Verhalten der alkylirten Biguanide gegen Chloroform und alkoholische Lauge sehr wahrscheinlich ist, unter welcher Bedingung diese Verbindungen bekanntlich Carbylamine geben:

$$\begin{array}{l} NH_6H_5 . \boxed{H \quad NH_2} \\ \diagup \\ CNH \\ \diagdown \\ \quad NH \\ \diagup \\ CNH \\ \diagdown \\ \boxed{NH_2 \quad H} . NH \end{array} + \begin{array}{c} | \\ CO \\ | \end{array} = :NH_3 + \begin{array}{ccc} & N(C_6H_5) & \\ CNH & & CO \\ | & & | \\ NH & & NH \\ & CNH & \end{array} = C_3H_4(C_6H_5)N_5O. \qquad \ldots I)$$

Phenylammelin

Bedenkt man ferner, dass aus Biguanid und Phenylharnstoff nicht Phenylammelin, sondern gewöhnliches Ammelin entsteht, daher das Phenyl wieder mit seinem Stickstoffatom als Anilin austritt, so ist es wohl mehr als wahrscheinlich, dass die Formel I) der richtige Ausdruck der Constitution des Phenylammelins ist.

Darnach wäre dasselbe eine Imidverbindung und enthielte keine Hydroxyl-, respective Phenoxylgruppe. Ist dies richtig, dann muss aus dem Phenylammelin durch Wasseraufnahme eine phenylirte Isocyanursäure entstehen, d. h. eine Cyanursäure, in welcher drei Carbonylgruppen vorhanden sind, und in welcher das Phenyl die Stelle eines Imidwasserstoffes vertritt:

$$
\begin{array}{ccc}
 & N(C_6H_5) & \\
 \diagup & & \diagdown \\
CO & & CO \\
| & & | \\
NH & & NH \\
 \diagdown & & \diagup \\
 & CO &
\end{array}
= C_3H_2(C_6H_5)N_3O_3.
$$

Phenylisocyanursäure

Ist wiederum diese Annahme richtig, so muss die Phenylisocyanursäure mit Wasser, respective beim Digeriren mit Salzsäure unter Druck in Phenylamin und Cyanursäure, respective Kohlensäure und Ammoniak gespalten werden. Dies ist denn auch thatsächlich der Fall, wie wir oben nachgewiesen haben.

Aus diesen Betrachtungen folgt also, dass sowohl dem Phenylammelin, als der daraus erhaltenen Phenylisocyanursäure die Iso-Structur zukommt, dass also beide Körper für Imidoverbindungen anzusprechen sind.

II. SITZUNG VOM 16. JÄNNER 1890.

Das Präsidium des Niederösterreichischen Gewerbe-Vereines in Wien ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an dem Jubiläum des fünfzigjährigen Bestandes dieses Vereines ein, welches am 28. Februar d. J. stattfinden wird.

Das Präsidium der Physikalisch-ökonomischen Gesellschaft zu Königsberg in Preussen übermittelt die Einladung zu der am 22. Februar d. J. stattfindenden Feier des hundertjährigen Bestehens dieser Gesellschaft.

Herr Prof. W. F. Loebisch in Innsbruck übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Herrn Dr. Paul Mohr: „Über die Einwirkung von Anilin auf Benzolhexachlorid“.

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Stereochemische Studien“. I.

Der Vorsitzende Herr Hofrath Prof. J. Stefan überreicht eine zweite Mittheilung: „Über elektrische Schwingungen in geraden Leitern“.

Herr Prof. Dr. Franz Toula überreicht seinen Bericht über die im Auftrage der akademischen Boué-Stiftungs-Commission ausgeführten geologischen Untersuchungen im östlichen Balkan und in den angrenzenden Gebieten.

Stereochemische Studien. I

von

J. Loschmidt,
w. M. k. Akad.

(Mit 5 Textfiguren.)

Die althergebrachte Annahme, der zu Folge die chemischen Elemente durchwegs als sphärische Gebilde hingestellt wurden, hat in der neueren Zeit durch die epochemachenden Arbeiten von Le Bel, Van't Hoff und Wislicenus eine Widerlegung gefunden, indem diese Forscher zeigten, dass sich durch die hypothetische Annahme des regulären Tetraëders für die Gestalt des Kohlenstoffatomes eine genügende Erklärung der bisher so räthselhaft erschienenen Drehung der Polarisationsebene, welche für viele Kohlenstoffverbindungen charakteristisch ist, gewinnen lasse.

Nachdem nun diese Anschauungsweise zur Zeit die Zustimmung der grossen Mehrzahl der Chemiker gefunden hat, scheint es an der Zeit, den Versuch zu machen, ob sich nicht auch auf anderen Gebieten der organischen Chemie diese Hypothese mit Vortheil verwenden lassen würde. Ich habe mich nun seit geraumer Zeit mit diesem Probleme beschäftigt und die vorliegende Abhandlung enthält einen Theil der gefundenen Resultate.

Ausgehend von der Annahme der Gleichwerthigkeit aller vier Valenzen des Kohlenstoffes verlege ich die Angriffspunkte derselben mit Van't Hoff in die vier Eckpunkte des regulären Tetraëders, welche ich mit den Buchstaben α, β, γ, δ bezeichne

und zwar in der Art, dass α an die Spitze des auf die Papierfläche aufgestellten Tetraëders zu stehen kommt, während β, γ, δ die drei Ecken an der Basis bezeichnen, und zwar in der Anordnung, wie es die Projection des Tetraëders, Fig. 1, andeutet.

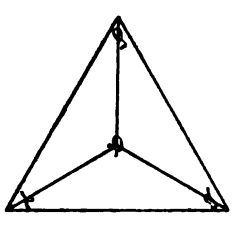


Fig. 1.

Dass die normalen Kohlenstoffmoleküle mit durchgehends einfacher Kohlenstoffbindung in der aliphatischen Gruppe keine Schwierigkeiten bei der Schematisirung bilden können, liegt auf der Hand, wie an Fig. 2 zu ersehen, welche das Schema des Propankernes C_3 darstellt, wo an die freibleibenden acht Valenzpunkte die H-Atome, respective die Valenzpunkte der Seitenketten anzuheften sind.

Aber auch die Darstellung von Molekülen mit doppelter oder dreifachen Bindungen ist ohne Schwierigkeit durchführbar, und nicht minder die Projection von Molekülen mit seitlicher Verzweigung der Kohlenstoffkerne.

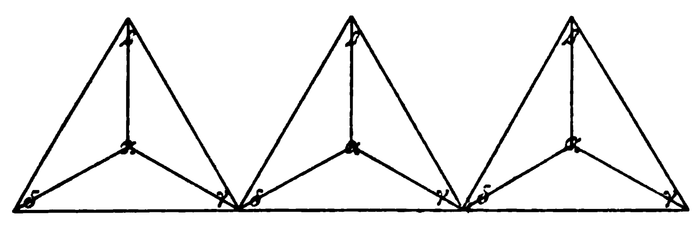


Fig. 2.

Mit anderen Worten: Die Einführung des Tetraëders bietet in der aliphatischen Gruppe durchaus keine Schwierigkeiten, aber auch ebensowenig besondere Vortheile.

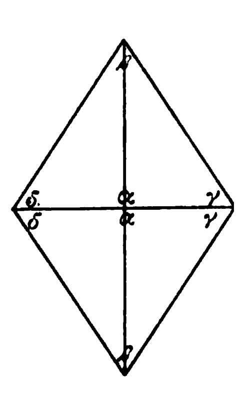
Anders in der aromatischen Gruppe.

Hier scheint die Annahme der Tetraëderform für das Kohlenstoffatom ganz geeignet, die Streitfrage über die Structur des Benzols, welche erst neuerdings durch die grossen Arbeiten von Baeyer in den Mittelpunkt der chemischen Discussion gerückt worden ist, zum Austrag zu bringen.

Ich wählte zum Ausgangspunkte der Untersuchung die berühmte Benzolsynthese Berthelot's. Derselbe erhielt durch Erbitzen des Acetylengases Benzol gemäss der Gleichung

$3C_2H_2 = C_6H_6$ und bezeichnete demgemäss Benzol als „Triacetylen“. Der Mechanismus dieses Condensationsprocesses auf Grundlage der Tetraëderkohlenstoffform erscheint als ein leicht verständlicher. Der Kern des Acetylenmoleküls erscheint dabei als eine dreiseitige Doppelpyramide, gebildet durch die Aneinanderlagerung zweier Tetraëder, an ihren beiderseitigen Basen. Der Zusammenhalt wird bewirkt durch die dreifache Bindung an den sechs Eckpunkten der Dreiecke $\alpha\gamma\delta$, während die beiden H an die beiden allein freigebliebenen Valenzorte β zu stehen kommen. Vide die Projection des Acetylens. Fig. 3.

Durch den Einfluss der Hitze wird eine der drei Bindungen (in der Figur die bei α) gelöst, und die beiden H rücken aus der



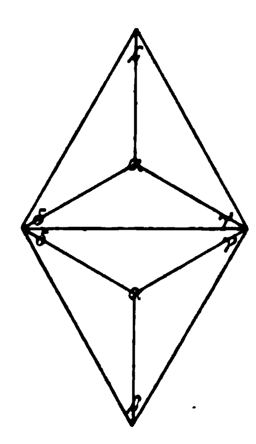




Fig. 3. Fig. 4.

β-Stellung in die freigewordenen Valenzorte bei α, wodurch der Acetylenkern in den Kern des Äthylens übergeht, dessen beide Tetraëder nur mehr in einer Basiskante zusammenstossen, an deren Enden $\gamma\delta$ durch doppelte Bindung der Zusammenhang der beiden C vermittelt wird. Fig. 4.

Nach dieser Umformung ist das Acetylen zur Benzolcondensation befähigt. Dieselbe vollzieht sich in der Weise, dass sich drei Moleküle derart gruppiren, dass sie mit ihren stumpfen Ecken $\delta\delta$ zusammenstossen und mit ihren Basen ein reguläres Sechseck bilden, während die an der Peripherie liegenden freien Valenzorte sechs einfache Bindungen herstellen, wodurch der Zusammenhalt des sechsatomigen Kohlenstoffkernes bewirkt

wird, während die sechs H-Atome an die Valenzorte α gebunden bleiben. Vide die Projection des Benzolmoleküls. Fig. 5.

Bei der Gegenüberstellung unseres Tetraëderschemas und des Kekulé'schen Sechseckes fällt vor Allem auf, dass der alternirende Wechsel von drei einfachen mit drei doppelten Bindungen zwischen je zwei benachbarten C-Atomen, welcher von letzterem postulirt wird, in unserer Figur ganz ungesucht zum Vorschein kommt, nur dass hier jede Doppelbindung auch örtlich in zwei einfache zerlegt erscheint, deren eine an der Peripherie, die andere im Centrum des Sechseckes zu stehen kommt. Dadurch wird aber auch die leichte Verschiebbarkeit der Doppelbindungen, welche bei manchen chemischen Processen innerhalb des Benzols angenommen werden muss, erklärlich, indem dazu nur die Umsetzung der drei centralen Bindungen $C_1—C_2$, $C_3—C_4$, $C_5—C_6$ in $C_2—C_3$, $C_4—C_5$, $C_6—C_1$ erforderlich ist, welche, wie aus der Figur ersichtlich ist, ohne besondere molekulare Verschiebung der Atome realisirt werden kann. Ja, es würde damit auch das von Kekulé in letzter Zeit postulirte Oscilliren der Doppelbindungen im Ringe der C-Atome nicht so unzulässig erscheinen, wie es von der Mehrzahl der Chemiker auf Grund der alten Configuration angesehen wird, da hier diese Doppelbildungen wenigstens scheinbar an der Peripherie localisirt erscheinen, was eben eine fortwährende Hin- und Herschwankung derselben zwischen den C-Atomen als kaum zulässig erscheinen liess.

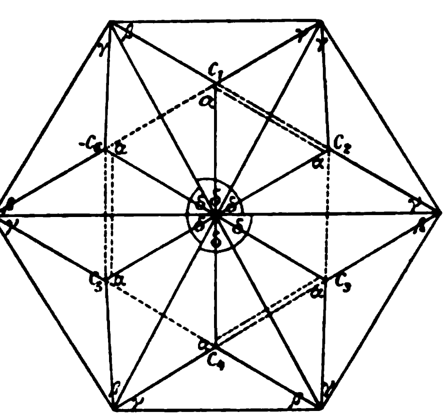


Fig. 5.

Zu einem überraschenden Resultat gelangt man, wenn man im Tetraëderschema die Mittelpunkte aller Nachbarkohlenstoffatome mit einander durch gerade Linien verbindet und überdies die Verbindungslinien jener C, welche auch durch eine centrale Bindung verknüpft sind, oder mit anderen Worten, welche zu demselben constituirenden Acetylen gehören, verdoppelt. Man

erhält so ein dem Tetraëderschema eingeschriebenes reguläres Sechseck, welches mit dem Kekulé'schen Schema nach Form und Bedeutung ganz identisch ist.

Das heisst aber: Das Kekulé-Schema erscheint als Abbreviatur des Tetraëderschemas, wobei nur die relative Lage der Mittelpunkte der C-Atome und die Existenz und Vertheilung der Bindungen zwischen denselben angedeutet wird, dagegen auf die Veranschaulichung der Gestalt der C-Atome und die Localisirung der die Doppelbindungen vermittelnden drei einfachen zu den sechs anderen hinzutretenden verzichtet ward.

Über eine neue allgemeine Reaction auf Stickstoff in organischen Substanzen

von

Prof. **Ed. Donath** in Brünn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Jänner 1890.)

Kjeldahl's Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Substanzen hat sich heute nahezu in allen Laboratorien schon eingebürgert, seitdem es durch einige Modificationen gelungen ist, dieselbe für fast alle Körpergruppen anzuwenden. Die bisher gegebenen Erklärungen für die dieser Methode zu Grunde liegenden allgemeinen Umsetzung stickstoffhältiger Substanzen sind jedoch wenig befriedigend und ich glaube, dass sich diese Umsetzung ungezwungener erklären lässt, wenn man sie vom Standpunkte des dritten thermo-chemischen Grundsatzes betrachtet, nach welchem eine jede chemische Veränderung, die sich ohne die Intervention einer fremden Kraft (Wärme, Electricität, Licht etc.) vollzieht, stets die Bildung derjenigen Körper anstrebt, die unter den vorhandenen Umständen die grösste Wärmemenge entwickeln.

Jede organische stickstoffhältige Substanz erleidet eben beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine mehr oder minder eingreifende Zersetzung. In Folge dessen werden die Gleichgewichtslagen aller Atome gestört und dieselben werden disponirter sein, neue Verbindungen einzugehen. Ist gleichzeitig, wie bei Kjeldahl's Verfahren, ein energisches Oxydationsmittel (Permanganat, Quecksilberoxyd etc.) zugegen, so werden Kohlenstoff und ein Theil des Wasserstoffs verbrannt, während die gewissermassen im Status nascens sich befindlichen Stickstoffatome mit der entsprechenden Anzahl der Wasserstoffatome zu demjenigen System sich vereinigen werden, bei dessen Ver-

bindung mit dem zersetzenden stabileren Körper, nämlich der Schwefelsäure, die grösste Wärmetönung erfolgen wird; dies ist, als die einfachste zusammengesetzte Basis, das Ammoniak. Ist dieses Raisonnement nun richtig, dann muss jedoch umgekehrt, wenn die Zersetzung eines stickstoffhältigen organischen Körpers bei Gegenwart eines energischen Oxydationsmittels durch eine starke Basis erfolgt, der Stickstoff nicht in eine Verbindung mit Wasserstoff, sondern in eine Verbindung mit Sauerstoff als Säure übergehen und zwar in jene, durch deren Neutralisation mit der zersetzenden Basis ebenfalls wieder die grösste Wärmetönung erfolgt. Es könnte dies also entweder salpetrige Säure oder Salpetersäure sein, in welcher Form dann bei der geschilderten Zersetzung stickstoffhältiger organischer Substanzen der Stickstoff austreten müsste.

Die Neutralisationswärme der salpetrigen Säure gegenüber Kalilauge habe ich in dem diesbezüglich bisher competentesten Handbuche: „Julius Thomson's thermochemischen Untersuchungen" nicht angegeben gefunden; wenn man aber einer gewissen, nicht der chemischen Constitution, sondern der Oxydationsstufe entsprechenden Analogie aus den bekannten Neutralisationswärmen der phosphorigen Säure und der Orthophosphorsäure einen Schluss auf die der salpetrigen und der Salpetersäure ziehen darf, so würde die Neutralisationswärme der salpetrigen Säure etwas grösser sein als die der Salpetersäure und es haben mir auch directe Versuche gezeigt, dass die als solche stark reducirend wirkende salpetrige Säure in alkalischer Lösung beim Kochen Permanganat nicht entfärbt. Es entspricht dies ganz dem Verhalten der Oxalsäure, welche bekanntlich zwar in saurer Lösung, nicht aber in alkalischer Permanganat reducirt, weil eben die Neutralisationswärme der Oxalsäure grösser ist, als die einer jeden anderen sich möglicherweise dabei bildenden organischen Säure. Bei der in Rede stehenden Zersetzung organischer Substanzen durch energische Oxydation in alkalischer Lösung sollte also der Stickstoff als salpetrige Säure auftreten.

Die Versuche, welche ich nun mit einer Anzahl von Substanzen, die den verschiedensten Körpergruppen angehörten, durchführte, haben nun diese Voraussetzungen nahezu vollständig bestätigt. Die gleich weiter genannten Substanzen wurden in

Mengen von 0·03—0·05 *g* (je nach dem Stickstoffgehalt) in kleine Kölbchen gebracht; 0·5—1 *g* gepulvertes Kaliumpermanganat und circa 15—20 *ccm* bei gewöhnlicher Temperatur vollständig gesättigter Kalilauge zugefügt und zum Kochen erhitzt, wobei nachträglich eventuell noch so viel Permanganat zugefügt wurde, bis auch beim Kochen die Flüssigkeit violett oder blaugrün gefärbt blieb. Dann wurde etwas abkühlen gelassen, die Flüssigkeit mit Wasser mässig verdünnt, wobei in Folge der Wasserbindung der concentrirten Lauge abermals Erwärmung eintrat, sodann durch Hinzufügung einiger Tropfen reinen Alkohols der Überschuss des Permanganates reducirt und vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt. Die Filtrate wurden nun durch Versetzen mit etwas frisch bereiteter Jodkaliumlösung und Ansäuern mit Salzsäure mittelst Schwefelkohlenstoff oder in bekannter Weise mit Jodzinkstärkelösung auf salpetrige Säure geprüft.[1]

Ausserdem wurde mit den obigen Filtraten die Prüfung mit Dipsenylamin in schwefelsaurer Lösung auf Sauerstoffsäuren des Stickstoffes im Allgemeinen, sowie mit Brucin und concentrirter Schwefelsäure auf Salpetersäure speciell vorgenommen. Diese Versuche ergaben, dass bei allen in dieser Richtung untersuchten Substanzen die Reactionen auf salpetrige Säure mit grösster Schärfe auftraten, dass alle, auch die für die Sauerstoffsäuren des Stickstoffes im Allgemeinen zutreffende Reaction mit Diphenylamin zeigten, während die Reaction auf Salpetersäure mit Brucin und Schwefelsäure nicht in allen Fällen, bei einigen Substanzen aber in besonderer Stärke eintrat. Die Oxydation erfolgte bei Steinkohle, Ferrocyankalium und sämmtlichen der aromatischen Gruppe angehörigen Substanzen bedeutend schwieriger und erforderte nebst grösseren Mengen des oxydirenden Permanganates auch längeres Kochen, demgemäss grössere Concentration der Kalilauge.

Die untersuchten Substanzen waren folgende:

---

[1] Selbstverständlich wurden alle benützten Reagentien vorher auf salpetrige Säure speciell, sowie auf Stickstoffsäuren im Allgemeinen geprüft. Als Ätzkali ist für die in Rede stehenden Zwecke nur das aus Alkohol gereinigte anwendbar.

1. Harnstoff,
2. Albumin,
3. Ferrocyankalium,
4. Amygdalin,
5. Indigotin,
6. Steinkohle,
7. Pepsin,
8. schwefelsaures Chinin,
9. Fuchsin,
10. Binitrobenzol,
11. Fropeölin,
12. Betaïn hydrochlor.,
13. Asparagin,
14. Ammoniumsulfat,
15. Caseïn,
16. Biebricher Scharlach,
17. Binitronaphthalin,
18. Naphtylamin,
19. Nitrosonaphtol,
20. Nitrotoluol.

Da dieselben sämmtlichen wichtigen Gruppen organischer Verbindungen angehören, so ist wohl der Schluss nicht unberechtigt, dass die beschriebene Oxydation mit Permanganat und concentrirter Kalilauge durch die hiebei erfolgende Bildung von salpetriger Säure eine neue, allgemeine, giltige Reaction auf Stickstoff in organischen Substanzen begründet.

Es scheint von der Constitution der Substanzen in erster Linie, als auch von der Concentration der die Zersetzung bedingenden Kalilauge abhängig zu sein, ob nicht ein Theil des Stickstoffes hiebei vollständig zu Salpetersäure oxydirt wird, und ich behalte mir durch diese vorläufige Mittheilung weitere Untersuchungen darüber vor, ob nicht wenigstens bei mehreren Körpergruppen die Überführung sämmtlichen Stickstoffes glatt in salpetrige Säure und demgemäss die quantitative Bestimmung desselben in dieser Form bewirkt werden kann.

Zur chemischen Zusammensetzung von *Molinia coerulea* (Mönch.) vom Königsberg bei Raibl

von

Georg Hattensaur.

Aus dem Laboratorium des Prof. Ed. Donath in Brünn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Jänner 1890.)

Diese Pflanze gehört zu jenen Gramineen, welche in Europa die weiteste Verbreitung gefunden haben. Oborny in seiner „Flora Mährens und Schlesiens" (I, S. 147), Neilreich in der „Flora Nieder-Österreichs" (I, S. 70) und Maly in dessen „Enumeratio plantarum" (S. 11) erklären sie als ein in den betreffenden Kronländern, letzterer sogar für die ganze österreichisch-ungarische Monarchie äusserst verbreitetes Gras. Man trifft es aber auch nach Leunis' „Synopsis der Pflanzenkunde" (S. 1213) im ganzen Deutschen Reich häufig auf feuchten moorigen Wiesen und in solchen Wäldern an, wie es sich auch in Frankreich (Grenier et Gordon, Flore de France, III, p. 560), sowie im übrigen Mitteleuropa, nach Löhr bis weit im Norden des Continents vorfindet, woselbst es über die Birkengrenze (Blytt, Norges Flore, p. 140 und 1240) steigt.

Eine besondere Beachtung verdient jedoch das Vorkommen einer Varietät der genannten Pflanze, nämlich *Molinia coerulea* var. *altissima* vom Königsberg bei Raibl in Kärnthen, welcher bekanntlich auf Bleiglanz und Galmei abgebaut wird, und auf dem sie in einer Höhe von 1000 *m* und darüber vorkommt.

Es ist dort schon seit Langem bekannt, dass verschiedene Thiere, welche grössere Quantitäten dieses sonst unschädlichen Grases genossen, alsbald erkrankten und sogar verendeten wesshalb diese Pflanze bei der dortigen Bevölkerung allgemein als „böses Gras" angesprochen wird.

Auf Ansuchen des Herrn Prof. Ed. Donath war Inspector Habermann, der Leiter des dortigen ärarischen Bergbaues, so freundlich, einige Kilogramme der im October gesammelten Pflanze einzusenden, wofür ihm an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen werden soll.

Das Gras gelangte im lufttrockenen Zustande (Wassergehalt 16·765%) zur Analyse. Behufs Einäscherung wurde dasselbe auf einer Mahlmühle mit Stahlläufer zu feinstem Mehl zerrieben. 50 *g* dieses Grasmehles wurden mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon zur Trockniss verdampft und der trockene Rückstand partienweise in einer Gasmuffel, und zwar in einer Platinschale verascht. Der Gesammtgehalt an Asche betrug 2·245% und ergab die Analyse derselben, welche nach den exactesten bekannten Methoden erfolgte, folgende Resultate gerechnet auf

	Gesammtasche	Gesammtpflanze
SiO_2	28·656%	0·646%
PbO	2·041	0·046
CuO	0·266	0·006
Fe_2O_3	1·419	0·032
MnO	0·222	0·005
ZnO	0·265	0·006
CaO	1·418	0·032
MgO	1·322	0·298
Gesammt-Alkalien	57·871	1·027
SO_3	2·528	0·057
P_2O_5	3·194	0·072
CO_2	0·798	0·018

Sowohl bei der quantitativen Untersuchung, als auch bei einer nach dem gleichen Veraschungsverfahren erhaltenen quantitativen Probe wurden die drei hier auftretenden aussergewöhnlichen Bestandtheile: Blei, Kupfer und Zink durch alle ihre charakteristischen Special-Reactionen erkannt.

Bezüglich des Auftretens dieser drei genannten Bestandtheile in Pflanzenaschen wurde das des Bleies von W. Knop (Chem. Centralbl., 1855, S.425) bestritten und Gorup-Besanez, der eigene Versuche über die Aufnahmsfähigkeit der pflanzlichen Organismen höherer Ordnung für schwere Metalle, speciell Blei,

Kupfer und Zink anstellte (Jahresber., 1863, S. 610) hat in den in dieser Richtung cultivirten Pflanzen speciell Blei als nicht nachweisbar gefunden.

Dem entgegen stehen allerdings die Beobachtungen von Forchhammer (Compt. rend. 55, p. 430; Jahresber. 1862, S. 118) und von Chevallier (Journ. de chim. medic. Paris [3] IV, p. 602), welch' letzterer in Pflanzen, die in mit den betreffenden Präparaten gedüngten Böden, sowie auch in den in einer Bleiweissfabrik gezogenen Pflanzen Blei nachwies.

Durch die nun vorliegende Untersuchung dürfte die, unter Umständen sogar beträchtliche Aufnahmsfähigkeit von Pflanzen gegenüber Blei endgiltig erwiesen sein.

Um einen Vergleich der Gesammtzusammensetzung obgenannter Pflanze mit derjenigen von Exemplaren, welche auf normalen Böden gewachsen sind, ziehen zu können, wurden auch die anderen, in üblicher Weise bei Pflanzen bestimmten Bestandtheile nach bekannten Methoden ermittelt und ergaben sich zu

Rohfaser	36·367%
Rohprotein (N×6·25)	6·175
Rohfett	2·070
Asche	2·245
Stickstofffreie Extractivstoffe	53·143
Durch Wasser extrahirbar: Anorganische Salze	1·768
Organische Substanzen	11·911

Die Untersuchung von auf normalem Boden in Mähren gewachsenen *Molinia coerulea*, sowie von Anderen, auf dem Königsberg vorkommenden Pflanzen, werde ich seinerzeit mittheilen.

III. SITZUNG VOM 23. JÄNNER 1890.

Der Secretär legt das Heft X. (December 1889), Schlussheft des X. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Die Commission für das Zweihundertjährige Jubiläum der Mathematischen Gesellschaft in Hamburg übermittelt die Einladung zu der am 15. Februar d. J. stattfindenden feierlichen Sitzung dieser Gesellschaft.

Das c. M. Herr Prof. G. v. Escherich in Wien übersendet eine Abhandlung von Dr. A. Schwarz, betitelt: „Zur Theorie der reellen linearen Transformationen und der Lobatschefsky'schen Geometrie".

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung des Herrn Edmund Jüssen in Wien: „Über pliocäne Korallen von der Insel Rhodus" vor.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Edmund Poppy, Ingenieur in Wien, vor, mit der Aufschrift: „Abhandlung über die Theorie selbstthätiger Ventile, mit besonderer Rücksicht auf das vom Verfasser erfundene und patentirte Ventil-System und dessen Anwendung bei der Construction schnell gehender Pumpen, Gebläse und Compressoren".

Das c. M. Prof. Victor v. Ebner in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Strittige Fragen über den Bau des Zahnschmelzes“.

Herr Dr. L. v. Hepperger, Privatdocent für Astronomie an der k. k. Universität zu Wien, überreicht eine Abhandlung betitelt: „Integration der Gleichungen für die Störungen der Elemente periodischer Kometen von geringer Neigung durch die Planeten Erde, Venus und Mercur“.

Über die Einwirkung von Anilin auf Benzolhexachlorid

von

P. Mohr.

Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie des Prof. W. F. Loebisch an der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Jänner 1890.)

Das Additionsproduct von Benzol und Chlor, das Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, ist bis jetzt als Ausgangspunkt synthetischer Versuche nur selten benützt worden. Das Verhalten desselben gegen alkoholische Kalilauge, durch die es glatt in das gewöhnliche unsymmetrische Trichlorbenzol und 3 Moleküle Salzsäure gespalten wird, machten es wünschenswerth, die Einwirkung organischer Basen auf dasselbe kennen zu lernen.

Als eine solche wurde das Anilin versucht.

Das zu den nachfolgenden Versuchen benützte Benzolhexachlorid vom Schmelzpunkte 157° stellte ich dar durch Einleiten von trockenem Chlorgas in gut gekühltes Benzol vom Siedepunkte 80—85° bei directem Sonnenlicht. Die Bildung des Benzolhexachlorides geht leicht von statten. Schon während des Einleitens schieden sich an den Wandungen des Glaskolbens dicke Krusten des Chlorids ab. Wird von diesen nach längerem Stehen, wobei weitere Abscheidung erfolgt, die Flüssigkeit abgegossen und in diese neuerdings Chlor eingeleitet, so erhält man eine weitere Abscheidung des Additionsproductes, so dass die Ausbeute im Allgemeinen als sehr gute bezeichnet werden muss. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol erhält man es in wohlausgebildeten Krystallen, die bei 157° schmelzen.

Als Vorversuch wurde ein Gemenge von 1 Molekül Benzolhexachlorid und 4 Molekülen Anilin (rein) am Rückflusskühler im Ölbade längere Zeit erhitzt. Das Benzolhexachlorid

löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Anilin. Schon nach kurzem Erhitzen des Reactionsgemisches schieden sich im Kolbenhalse Krystalle ab, welche bei 192° schmolzen und als salzsaures Anilin erkannt wurden. Es wurden nun gewogene Mengen, 1 Molekül Benzolhexachlorid und 12 Moleküle Anilin (= dem vierfachen Gewichte des Benzolhexachlorids) im zugeschmolzenen Glasrohre 4—6 Stunden bei einer Temperatur von 130° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre enthält dieselbe eine braungelbliche krystallinische Masse. Beim Öffnen derselben ist kein Druck vorhanden. Die Krystalle wurden mit Chloroform ausgekocht, wodurch salzsaures Anilin ungelöst blieb und nur Anilin, unzersetztes Benzolhexachlorid und die entstandene neue Verbindung in Lösung blieben. Das unzersetzte Benzolhexachlorid schied sich aus der Lösung in Chloroform nach einigem Stehen von selbst ab. Es wurde abfiltrirt und das Filtrat der freien Verdunstung überlassen. In dem Maasse als Chloroform verdunstete, schieden sich aus dem Rückstande kleine, kupferrothe, metallisch glänzende Kryställchen aus, welche in Alkohol unlöslich waren und daher vom Anilin durch Waschen mit Alkohol getrennt werden konnten. Die Ausbeute an der neuen Verbindung war jedoch eine sehr geringe.

Da es mir den Eindruck machte, dass die rothen Krystalle sich möglicherweise nach Zutritt der Luft erst ausserhalb des zugeschmolzenen Rohres gebildet hatten, versuchte ich ein zweites Mal einen anderen Weg zur Isolirung. Es wurde der Röhreninhalt diesmal mit Äther am Rückflusskühler längere Zeit hindurch digerirt; aus der ätherischen, durch Filtration vom salzsauren Anilin getrennten Lösung schieden sich nach kurzem Stehen an den Wandungen des Gefässes schöne rothe Krystalle aus. Am nächsten Tage hatten sich aus dem Filtrate wieder die oben erwähnten Krystalle abgeschieden. Dies fand im Filtrate drei- bis viermal statt, wonach keine Ausscheidung der fraglichen Substanz mehr erfolgte. Doch betrug die Gesammtmenge der so gesammelten Krystalle auch nicht mehr, wie die aus der Chloroformlösung erhaltenen, d. i. circa $0 \cdot 5\%$ des verwendeten Benzolhexachlorids. Wie spätere Erfahrungen lehrten, bildete sich der Körper nach monatelangem Stehen im zugeschmolzenen Glasrohre auch in der Kälte in etwa der gleichen Menge. Zur weiteren

Reinigung wurde der Körper mit 96% Alkohol, in welchem er sich nur in Spuren löst, so lange ausgekocht, bis sich das Filtrat noch braun färbte.

Es blieben auf dem Filter ziegelrothe, seideglänzende Blättchen zurück, welche, auf dem Kupferdrahtnetz geprüft, noch die Chlorreaction zeigten. Ein Versuch, den Chlorgehalt der Verbindung nach Carius zu bestimmen, ergab eine minimale Menge von Chlorsilber, so dass das Chlor der Substanz nur als Verunreinigung anhaftend betrachtet werden musste. Zur weiteren Reinigung des Körpers wurde derselbe in Chloroform gelöst, mit Alkohol gefällt und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis eine Probe der Substanz keine Chlorreaction mehr gab. Letzteres wird etwas rascher erreicht, wenn man die durch Alkohol gefällten Krystalle im Soxhlet mit Benzol extrahirt. Aus der übersättigten Benzollösung scheiden sich beim Stehen die Krystalle aus, ein weiterer Theil derselben kann aus der Lösung in Benzol durch Verdampfen des letzteren oder durch Fällen mit Alkohol gewonnen werden. Die ursprünglich mit kupferrother Färbung sich ausscheidenden Krystalle werden im Verlaufe der Reinigung immer heller, so dass sie schliesslich eine der Mennige sehr ähnliche Färbung annehmen. Unter dem Mikroskope erscheinen dieselben in Form rhombischer und hexagonaler Tafeln von goldgelber Farbe.

Die reinen Krystalle schmelzen bei 242° unc., nachdem sie sich schon bei 238° unc. zu bräunen anfangen. Sie sind leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Aceton, Äther und Ligroin, unlöslich in Alkohol und Wasser.

Die Elementaranalyse des sehr schwer verbrennlichen Körpers wurde im offenen Rohre, im Sauerstoffstrome mit vorgelegter metallischer Kupferspirale ausgeführt.

I. 0·2437 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7246 *g* Kohlensäure und 0·1342 *g* Wasser.

II. 0·2262 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6709 *g* Kohlensäure und 0·1222 *g* Wasser.

III. 0·1967 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 704·38 *mm* Barometerstand und 15° C. 18 cm^3 Stickstoff.

IV. 0·2344 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz nach Kjeldahl behandelt, brauchten zur Neutralisation des abgetriebenen Ammoniaks 1·82 *cm*³ Normalschwefelsäure = 0·0255 *g* N.

V. 0·2581 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz nach Kjeldahl behandelt, brauchten zur Neutralisation des abgetriebenen Ammoniaks 1·96 *cm*³ Normalschwefelsäure = 0·0274 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{24}H_{21}N_3$
	I	II	III	IV	V	
C....	81·08	80·88	—	—	—	82·05
H ...	6·11	6·00	—	—	—	5·98
N ...	—	—	9·89	10·91	10·64	11·96.

Demnach ist der neu entstandene Körper nach seiner elementaren Zusammensetzung

$$C_{24}H_{21}N_3 = C_6H_3\begin{cases} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{cases}$$

ein Triphenylimidbenzol, analog der Zusammensetzung des Trichlorbenzols $C_6H_3Cl_3$. In einigen Verbindungen bezeichnet A. W. Hofmann (siehe später) die Gruppe C_6H_5NH als Phenylamidin, demgemäss könnte man die obige Verbindung auch als Triphenylamidinbenzol bezeichnen.

Behandelt man die Substanz mit concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure in der Kälte, so erfährt sie Zersetzung; ein Theil löst sich in den Säuren mit rothvioletter Farbe, während sich gleichzeitig amorphe schwarze Körnchen abscheiden. Schüttelt man die Lösung mit Chloroform, so geht der gelöste Körper in dieses über und färbt es ponceauroth mit grünem Reflex. In Eisessig löst sich die Substanz in der Kälte in minimaler Menge, beim Erhitzen entsteht eine braune Lösung, aus der durch Zusatz von viel Wasser wieder die ursprüngliche Substanz abgeschieden wird.

Wird das Triphenylimidbenzol mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht nach längerem Kochen bei circa 170°

eine tief dunkelblau gefärbte Lösung, während sich gleichzeitig Kohlensäure und schwefelige Säure abspalten; bei 230° trat vollständige Zersetzung ein. Verdünnt man die bei 170° erhaltene Lösung mit Wasser, so erhält man eine tief dunkelblaue Flüssigkeit, welche im auffallenden Lichte kupferrothen Reflex zeigt. Versetzt man die blaue Flüssigkeit mit Kalilauge im Überschuss, so erhält man eine blauviolette Lösung mit ziegelrothem Reflex. Diese Färbung tritt schon bei Neutralisation ohne etwaige Ausscheidung einer Substanz ein. Durch Ausschütteln mit verschiedenen Lösungsmitteln konnte weder der rothe, noch der blaue Farbstoff isolirt werden. Die Bildung einer Sulfonsäure konnte nicht constatirt werden. Durch Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure, Zinn und Salzsäure oder durch Schwefelwasserstoff wird die tief dunkelblaue Lösung reducirt und entfärbt. Ebenso gelingt es, durch Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge die rothgefärbte Lösung zu reduciren und zu entfärben, doch musste auf eine Untersuchung des Reductionsproductes verzichtet werden, da in beiden Fällen beim Zutritt von Luft sofort die frühere Färbung wiederum auftrat.

Beim Kochen mit Kalilauge erleidet der rothe Körper keine Zersetzung.

Bei der Oxydation des rothen Körpers mit Schwefelsäure und übermangansaurem Kalium fand unter Auftreten von Isocyan- und Nitrobenzolgeruch vollständige Zersetzung statt. Dieselben Erscheinungen waren auch bei der Oxydation in alkoholischer Lösung wahrzunehmen.

Die Bildung des Triphenylimidbenzols aus Benzolhexachlorid und Anilin bietet insoferne auch theoretisches Interesse, als bei der analogen Reaction in der aliphatischen Reihe, namentlich bei der Einwirkung von Anilin auf Chloroform nach A. W. Hofmann[1] nicht etwa die erwartete Verbindung

$$CH \begin{cases} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{cases}$$

[1] Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1858, S. 354.

entsteht, sondern diese nur als Zwischenproduct möglich ist, welches alsogleich in Methenyldiphenyldiamin und Anilin zerfällt

$$CH \begin{cases} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{cases} = CH \begin{cases} NHC_6H_5 \\ NC_6H_5 \end{cases} + C_6H_5NH_2.$$

Hingegen ist die Bildung des Äthylendiphenyldiamins $C_2H_4(NHC_6H_5)_2$ aus Äthylenbromid und Anilin,[1] sowie die analoge Entstehung des Methylendiphenylamins[2] eine ganz glatte.

Bei der Bildung des Triphenylimidbenzols aus Benzolhexachlorid und Anilin könnte man annehmen, dass zunächst wie bei der Einwirkung von Kalilauge auf Benzolhexachlorid 3 Moleküle Salzsäure abgespalten werden, so dass Trichlorbenzol, $C_6H_3Cl_3$, übrig bleibt, welches in Wechselwirkung mit dem Anilin zu der obigen Verbindung, unter weiterer Abspaltung von 3 Molekülen Salzsäure, die sich mit dem Anilin zu salzsaurem Anilin verbinden, führt. Doch zeigt die geringe Ausbeute, dass diese Reaction sich nur in einem kleinen Theile des Reactionsgemisches vollzieht.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Loebisch für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit meinen Dank auszusprechen.

---

[1] A. W. Hofmann, ibid. 1859, S. 388.

[2] Lermontoff, Bericht der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 7, S. 1255.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. II. Heft.

ABTHEILUNG II b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

IV. SITZUNG VOM 6. FEBRUAR 1890.

Der Vorsitzende gedenkt in warmen Worten des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 29. Jänner d. J. erfolgte Ableben des correspondirenden Mitgliedes Prof. Dr. Melchior Neumayr in Wien erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1889) des 98. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Herr G. C. Schmidt in Basel übersendet eine Abhandlung: „Über die Volumänderung beim Lösen von Salzen in Wasser".

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben von Herrn J. Richard Harkup in Krems a. D. behufs Wahrung der Priorität vor, welcher angeblich eine Beschreibung seiner Erfindung hinsichtlich einer neuartigen Schiesspulverladung für alle Arten von Schusswaffen enthält.

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine im physikalisch-chemischen Laboratorium der k. k. Wiener Universität von Herrn Dr. James Moser ausgeführte Arbeit: „Vergleichende Beobachtung von Inductionscapacität und Leitungsfähigkeit evacuirter Räume".

Herr Prof. Loschmidt überreicht ferner: Sechs Mikrophotographien einiger für die Lehre von den Ton-

empfindungen wichtiger Organe des Ohres, welche von Herrn Dr. Tomas Albarracin aus Chile in dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Wiener Universität unter der Leitung des Herrn Dr. Moser ausgeführt worden sind.

Das w. M. Herr Prof. Wiesner überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. E. Heinricher, Professor an der k. k. Universität zu Innsbruck, welche den Titel führt: „Über einen eigenthümlichen Fall von Umgestaltung einer Oberhaut und dessen biologische Deutung".

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak berichtet über eine Arbeit des Herrn Prof. Dr. Friedrich Becke in Czernowitz: „Über die Ursache der Tetartoëdrie des Dolomit".

Herr Dr. J. Schaffer, Privatdocent und Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Die Färbung der menschlichen Retina mit Essigsäurehämatoxylin".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Direccion General de Estadistica de la Provincia de Buenos Aires, Censo Agricolo-Pecuario de la Provincia de Buenos Aires. Levantado en el mes de octubre de 1888. Buenos Aires, 1889; 8°.

Von dem auswärtigen Ehrenmitgliede M. Charles Hermite eingesendet:

Institut de France. Académie des Sciences, Discours de M. Hermite, Président, lu dans la séance publique annuelle le 30 décembre 1889. Paris, 1889; 4°.

Université de France. Académie de Paris, Inauguration de la Nouvelle Sorbonne par le Président de la République le 5 août 1889. Paris, 1889; 4°.

V. SITZUNG VOM 13. FEBRUAR 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October-December 1889) des 98. Bandes, Abtheilung III der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Hofrath Dr. L. Schmarda übersendet eine Abhandlung von Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k.k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, betitelt: „Zur Systematik der Gallmilben".

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Bahnbestimmung des Meteors vom 23. October 1889, von Prof. G. v. Niessl in Brünn.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

K. k. Ackerbau-Ministerium, Bilder von den Kupferkies-Lagerstätten bei Kitzbühel und den Schwefel-Lagerstätten bei Swoszowice. Nach der Natur aufgenommen von den k. k. Bergbeamten, redigirt von Ministerialrath F. M. v. Friese. Herausgegeben auf Befehl Sr. Excellenz des Herrn Ackerbau-Ministers Julius Grafen Falkenhayn. (Mit 78 Lagerstätten-Bildern.) Wien, 1890; 4°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

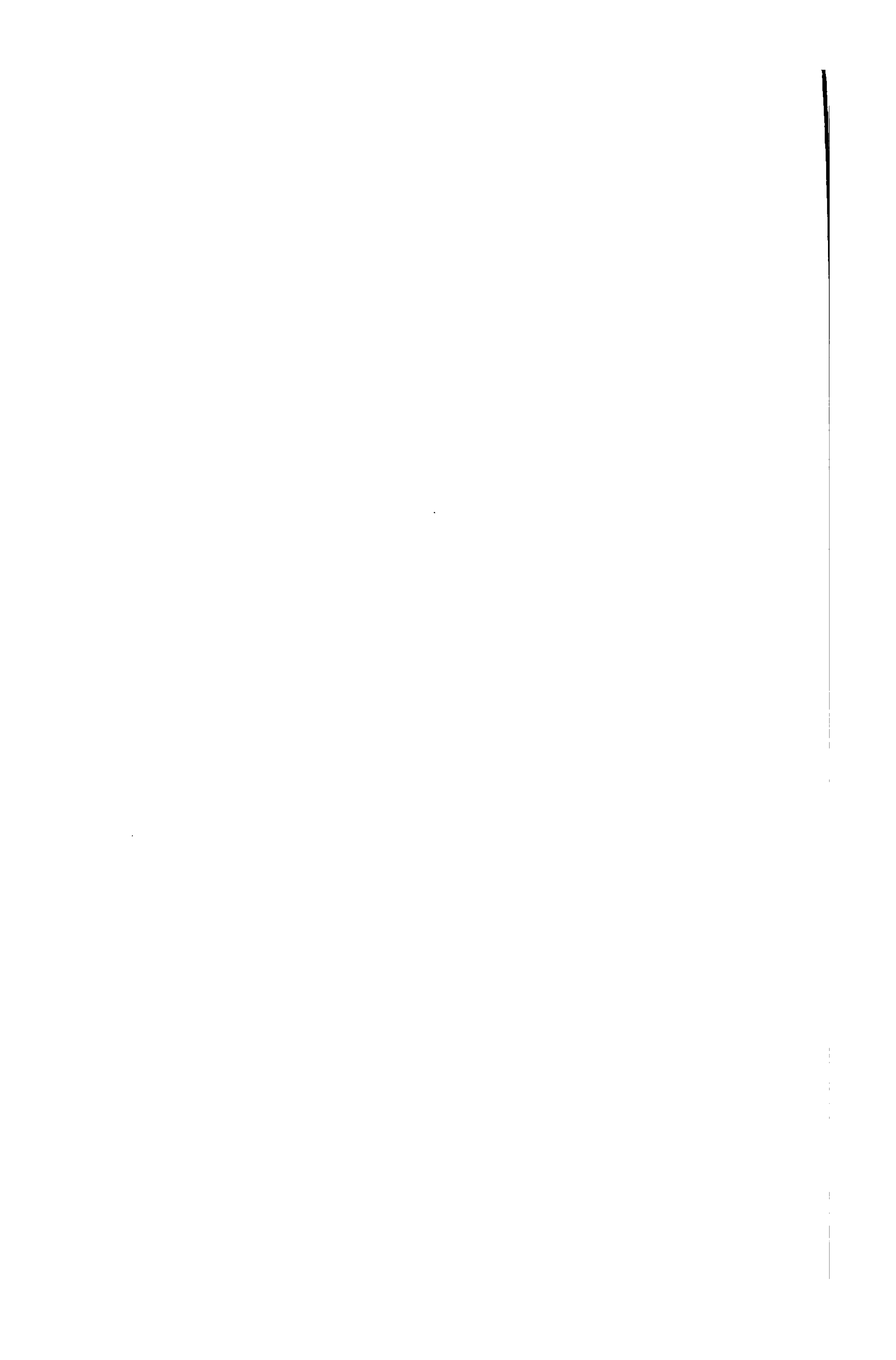
KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. III. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.



VI. SITZUNG VOM 6. MÄRZ 1890.

Die Nachricht über das am 24. Februar d. J. in Prag erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Hofrathes Prof. Dr. Victor Leopold Ritter v. Zepharovich wurde in der Gesammtsitzung der kaiserlichen Akademie vom 27. Februar zur Kenntniss genommen und der Theilnahme an diesem Verluste Ausdruck gegeben.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—IX (October—November 1889) des 98. Bandes, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet eine Abhandlung von Ottokar Ječek in Prag: „Über die Reihenumkehrung".

Das c. M. Prof. Rich. Maly in Prag übersendet eine Abhandlung von Dr. John J. Abel aus dem medicinisch-chemischen Laboratorium in Bern, betitelt: „Bestimmung des Moleculargewichtes der Cholalsäure, des Cholesterins und des Hydrobilirubins nach der Raoult'schen Methode."

Das c. M. Herr Hofrath Dr. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz, betitelt: „Zur Kenntniss des Ammelins", von A. Smolka und A. Friedreich.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Einige Sätze über die Function $C_n^\nu(x)$."

Herr Prof. Dr. J. Puluj in Prag übersendet eine Abhandlung „Über die Temperaturmessungen im Bohrloche zu Sauerbrunn".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Unzulässigkeit der Poisson'schen Theorie des Schiffsmagnetismus und über die Hypothese, welche derselben zu Grunde liegt", von Prof. V. v. Giaxa an der k. k. nautischen Schule in Lussinpiccolo.
2. „Zur Theorie der elektrischen Gasentladungen", von Dr. Friedrich Wächter in Wien.

3. „Über allgemeine Strahlencongruenzen und Normalensysteme“, von Emil Waelsch, Assistent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
4. Über eine algebraische Theorie der Schaaren nicht-adjungirter Berührungscurven, welche zu einer algebraischen Curve gehören“, von Wilhelm Weiss, Assistent an derselben Hochschule.
5. „Beweis einer der harmonischen Punktreihe im Kreise zukommenden Eigenschaft“, von Jacob Zimels in Brody.

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung von Dr. M. Margules in Wien: „Über die Schwingungen periodisch erwärmter Luft“.

Herr Anton Handlirsch in Wien überreicht den fünften Theil seiner „Monographie der mit *Nysson* und *Bembex* verwandten Grabwespen“.

Herr Dr. Max Mandl in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über eine das Jacobi'sche Symbol darstellende Determinante“.

Herr stud. med. Alois Lode, Demonstrator am physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien, übersendet eine von ihm an diesem Institute ausgeführte Arbeit, betitelt: „Beiträge zur Anatomie und Physiologie des Farbenwechsels der Fische“.

Herr Dr. Rudolf Benedikt in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über Schmidt's Verfahren zur Umwandlung von Oxalsäure in feste Fettsäuren“.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Ludwig C. Arbeiten aus der physiologischen Anstalt zu Leipzig. Jahrgang 1888 und 1889. Leipzig, 1889; 8°.

Museo Nacional de Buenos Aires: G. Burmeister, Los Caballos fosiles de la Pampa Argentina. (Suplemento.) — Die fossilen Pferde der Pampasformation. (Nachtrag.) — Text spanisch und deutsch. (Mit Taf. IX—XII.) Buenos Aires, 1889; Fol.

Über die Volumänderung beim Lösen von Salzen in Wasser

von

G. C. Schmidt.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1890.)

Durch die Arbeiten von P. Kremer, Gerlach, Schiff, Kohlrausch und vielen Anderen hat die Literatur über die specifischen Gewichte von Salzlösungen einen beträchtlichen Umfang gewonnen. Als wichtigstes wissenschaftliches Ergebniss, das die Versuche zu Tage gefördert, ist wohl die Thatsache zu bezeichnen, dass beim Lösen eines Salzes in Wasser eine Volumverminderung eintritt, oder mit anderen Worten ausgedrückt, dass das Volumen der Lösung stets ein kleineres ist, als die Summe der Volumina von Salz und Wasser vor dem Acte der Lösung. Ausnahme hiervon bildet bei wasserfreien Salzen einzig und allein das salzsaure Ammoniak, welches beim Lösen sein Volum vermehrt, ferner die Überjodsäure, die weder Ausdehnung noch Zusammenziehung beim Lösen zeigt.

Ebenso wie beim Lösen der Salze in Wasser, so tritt auch eine Volumverringerung beim Verdünnen wässeriger Lösungen mit Wasser ein. Ein Beispiel, das ich „Gerlach, Sammlung der specifischen Gewichte von wässerigen Salzlösungen“ [1] entnehme, wird genügen, um diese Erscheinung zu veranschaulichen.

Falls keine Verdichtung einträte, müsste

eine 25%ige Kochsalzlösung 25° Baumé zeigen
„ 20 „ „ 20 „ „
„ 15 „ „ 15 „ „
„ 10 „ „ 10 „ „
„ 5 „ „ 5 „ „
„ 0 „ „ 0 „ „

[1] Sammlung von specifischen Gewichten, Fresenius Zeitschrift, Bd. VIII, S. 274.

es zeigt aber bei 15° C.

eine 25%ige Kochsalzlösung	23°60	Baumé	}	...4·40
„ 20 „ „	19°20	„	}	...4·56
„ 15 „ „	14°64	„	}	...4·64
„ 10 „ „	10°		}	...4·88
„ 5 „ „	5°12	„	}	...5·12
„ 0 „ „	0°00	„		

Man ersieht also aus diesem Beispiel sehr deutlich, dass beim Vermischen einer concentrirten Lösung mit Wasser wirklich Verdichtung stattfindet und keineswegs das arithmetische Mittel der Araeometergrade resultirt. Eine 20%ige Kochsalzlösung von 19°2 B. mit gleichen Gewichtstheilen Wasser verdünnt, zeigt am Araeometer nicht $\frac{19 \cdot 2}{2} = 9°6$ B., sondern 10 B.

Man ersieht ferner, wie mit gleichmässig wachsendem Procentgehalt, die Differenzen der Araeometergrade abnehmen; es müssen daher beim Vermischen von gleichweit entfernten Concentrationsgraden die Verdichtungen umso grösser sein, je verdünnter die resultirende Lösung ist. Es geht hieraus hervor, dass das Volumen der Salzmolekel in verdünnten Lösungen kleiner sein muss, als in den concentrirten. Und dies ist auch thatsächlich der Fall.

Das Molekularvolum eines Salzes in der Lösung ist gleich

$$V = \frac{aq + \alpha}{d} - \frac{aq}{\partial} \text{ und } \partial = 1 \quad V = V_1 \text{ Lösung} - V_{2Aq},$$

wo α das Molekulargewicht des wasserfreien Salzes, aq die auf ein Molekel des Salzes berechnete Menge Wasser, d die Dichte ist. Um aq aus der Lösung, deren Procentgehalt (p) an wasserfreiem Salz bekannt ist, zu berechnen, haben wir die Proportion

$$p : 100 - p = \alpha : x$$

$$x = \frac{(100-p)\alpha}{p} = aq.$$

Berechnet man das Molekularvolum eines Salzes nach der eben entwickelten Formel, so findet man, dass dieses mit abnehmendem Procentgehalt abnimmt, und zwar sich einem Grenzwerth nähert, der bei weiterer Verdünnung constant bleibt. Das Molekularvolum von Kaliumchlorid, berechnet aus der bei 18° C. gefundenen Dichte,[1] ist:

[1] Es wurden hauptsächlich die Dichtebestimmungen von Kohlrausch, Wiedemann's Annalen, Bd. V, S. 1 benutzt.

d(KCl) 1·945—1·995 Schiff $V' = 37·3$

Percent-gehalt	Dichte	Molekular-volum
24%	1·1638	34·95
20	1·1335	31·32
15	1·0978	30·26
10	1·0637	30·06
5	1·0308	30·02
4	1·0245	30·00
3	1·0183	29·98
2	1·0121	29·97
1	1·0059	29·97

Ähnlich beim Zucker, dessen Dichte Gerlach[1] über sehr weite Temperaturgrenzen mit der grössten Genauigkeit bestimmt. Die Dichte bezieht sich auf Wasser von 17·5° C. = 1 gesetzt.

Percent-gehalt	Dichte	Molekular-volum
1%	1·003880	209·83
2	1·007788	209·85
3	1·011725	209·88
4	1·015691	209·91
5	1·019686	209·95
10	1·040104	210·13
15	1·061278	210·35
20	1 083234	210·60
25	1·105995	210·92
30	1·129586	211·22
40	1·179358	211·97
50	1·232748	214·49
75	1·383342	215·67

Dieselbe Erscheinung findet man bei vielen anderen Körpern, das Molekularvolum nähert sich einem Werth, der bei weiterer Verdünnung constant bleibt. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem Zerfall der Körper, beim Chlorkalium in die Jonen Kalium und Chlor, beim Zucker in dem Zerfall grösserer Molekularcomplexe in das Molekel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Sobald die Körper vollkommen gespalten sind, wird eine weitere Verdünnung keinen Einfluss mehr auf das Molekularvolum haben können.

---

[1] Sammlung von specifischen Gewichten. Fresenius Zeitschrift, Bd. VIII, S. 279.

Arrhenius[1] hat darauf hingewiesen, dass beim Molekularvolum eines Salzes, dessen Jonen in der Lösung vollkommen von einander getrennt sind, additive Eigenschaften hervortreten müssten. Wenn man zu einem Liter Wasser eine kleine Menge Salz, dessen Jonen in der Lösung als vollkommen von einander unabhängig gedacht werden, zusetzt, so wird das Volumen dadurch geändert. Sei x die zugesetzte Menge des einen Jons und y diejenige des anderen Jons, so wird das Volumen in erster Annäherung gleich $(1+ax+by)$ Liter sein, wo a und b Constanten. Da die Jonen von einander dissociirt sind, so wird natürlich die Constante a des einen Jons von der Natur des andern Tons unabhängig sein. Haben wir ein anderes Salz, das auch vollkommen dissociirt ist, so ist dessen Volum $(1+cs+dt)$ Liter, wo c und d wiederum Constanten sind. Das Molekularvolum des Salzes wird also, da dann x und y, s und t gleich dem Gewicht der betreffenden Atome werden, gleich $a+b$, $c+d$ werden. Enthalten beide Salze ein gleiches Jon, so wird $a=c$ oder $b=d$, das heisst $a-c$ oder $b-d$ constant.

In der That verhalten sich alle Salze, die vollständig dissociirt sind, oder diesem Zustande nahe sind, so wie die Theorie es verlangt.

Die Berechnung der Molekularvolumina ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Selbst den genauesten Dichtebestimmungen dürfte ein Fehler von $\pm 0\cdot0002$ anhaften, rechnet man dazu noch die Ungenauigkeiten, die bei der graphischen Interpolation gar nicht zu vermeiden sind, so dürften die Angaben höchstens bis auf $\pm 0\cdot0003$ sicher sein. Welchen Einfluss eine Differenz von $0\cdot0003$ aber auf die Berechnung des Molekularvolums haben kann, möchte ich an einem Beispiele zeigen. Ist die Dichte von Na_2SO_4 in 5% Lösung $1\cdot0453$, so ist das Molekularvolum 19, ist die Dichte dagegen $1\cdot0450$, $19\cdot73$; also ein recht erheblicher Unterschied. Wenn man die specifischen Gewichte gleich concentrirter Lösungen verschiedener Forscher vergleicht, so findet man häufig beträchtliche Differenzen, sogar in der dritten Decimale, so dass man unentschieden ist, welchem Werth man den Vorzug geben soll. Anfangs suchte ich die verschiedenen Dichtebestimmungen zu vergleichen, um daraus einen

[1] Zeitschrift, physik.-chem., I, S. 643.

Mittelwerth abzuleiten, da ich aber allzusehr geneigt war, den Werth herauszurechnen, welcher der Theorie am besten entsprach, so entschloss ich mich, die Bestimmungen von Kohlrausch[1] zu benützen, da diese ja die Grundlage bilden für die wichtige Arbeit, in der jener Forscher zeigte, dass das Leitungsvermögen eine additive Eigenschaft sei. Die specifischen Gewichte, welche theils von Kohlrausch selbst, theils von Schleiermacher und Pollinger durch den Gewichtsverlust eines Glaskörpers unter den nöthigen Correctionen bestimmt und auf Wasser von 4° bezogen, sind wohl in der vierten Decimale bis auf fünf Einheiten als sicher anzusehen. Wenigstens habe ich beim Vergleich der Bestimmungen von Kohlrausch mit denen von Kremer und Gerlach keine grösseren Differenzen finden können. Nur beim Natriumjodid beträgt sie eine Einheit der dritten Decimale. Das specifische Gewicht der meisten untersuchten Körper bezieht sich auf die Temperatur von 18° C., von einigen, bei denen ein Vergleich mit schon bei 15° gemachten Bestimmungen wünschenswerth war, auf 15° C.; die letzten habe ich mit Hilfe der Ausdehnungscoëfficienten von Gerlach auf 18° C. umgerechnet.

In nachfolgender Tabelle findet man das Molekularvolum einer ganzen Reihe Salze, nebst ihren Dichten — 5% Lösung — aus denen das Molekularvolum berechnet worden.

	Dichte 5% $t = 18°$ C.	Molekularvolum
KCl	1·0308	30·02
KT	1·0369	47·8
KBr	1·0357	37
KNO_3	1·0305	41·69
$KC_2H_3O_2$	1·0224	54·38
K_2SO_4	1·0395	48·69
NaCl	1·0345	19·49
NaJ	1·0389	37·7
$NaNO_3$	1·0327	31·20
Na_2SO_4	1·0453	19
$NaC_2H_3O_2$	1·0246	43·66
LiCl	1·0274	19·82
LiJ	1·0361	40·69
NH_4Cl	1·0142	38·51
NH_4T	1·0308	58·21
NH_4NO_3	1·0190	50·19
$BaCl_2$	1·0445	30·76
$Ba(NO_3)_2$	1·0340	56·65
$CuCl_2$	1·0409	15·89
$Cu(NO_3)_2$	1·0387	41·74
$SrCl_2$	1·0443	24·01
$Mg(NO_3)_2$	1·0378	40·3

[1] Wiedemann's Ann., 6, 167. (1879).

Wie man aus der Tabelle sieht, ist die Differenz KCl—NaCl, KNO_3—$NaNO_3$, KJ—NJ, $KC_2H_3O_2$—$NaC_2H_3O_2$ constant gleich ungefähr 10. Ebenso ist die Differenz K_2SO_4—Na_2SO_4 = 19·69, also sehr nahe gleich zweimal 10. Ebenso ist die Differenz KCl—KJ, NaCl—NaJ constant = 18, $BaCl_2$—$CuCl_2$, $Ba(No_3)_2$— — $Cu(NO_3)_2$ = 14·9, u. s. w. Die Differenzen sind nicht absolut constant, aber da, wie oben gezeigt, geringe Fehler in der Dichtebestimmung ganz bedeutende Unterschiede in der Berechnung des Molekularvolums hervorbringen, so ist eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung gar nicht zu erwarten.

Das Molekularvolum von Salzen, die vollständig in ihre Jonen gespalten sind, besteht also aus zwei Constanten, von denen die eine durch die Basis, die andere durch die Säure bestimmt ist. Natürlich könnte man diesen Constanten bestimmte Zahlenwerthe beilegen, von denen eine ganz willkürlich gewählt werden müsste, durch diese eine wären dann die übrigen bestimmt. Ich verzichte darauf, dies durchzuführen, da die Zahlen weder praktische noch wissenschaftliche Bedeutung haben würden.

Es hat Valson [1] zuerst nachgewiesen, dass die Unterschiede der specifischen Gewichte von verdünnten Salzlösungen, welche zwei bestimmte Säuren, verbunden mit derselben Basis enthalten, constant seien, welches auch die Basis sei, und ebenso, dass die Differenz je zweier Salze, die an denselben Säurerest gebunden sind, unabhängig von der Säure sei. Valson vergleicht nur solche Lösungen, die neben ein Liter Wasser ein Äquivalent enthalten. Um also die Dichte irgend einer Normallösung zu erhalten, muss man zu einer Ausgangsflüssigkeit — Valson wählt als solche NH_4Cl-Lösung — zwei Zahlen, Module genannt, addiren, von denen die eine durch die Säure, die andere durch die Basis bestimmt ist. Die Module von NH_4 und Cl sind selbstverständlich gleich 0. Man erhält z. B. die Dichte einer Normallösung von NaCl, wenn man zur Dichte der Salmiaklösung 1·015, für Na 0·025 und für Cl = 0 hinzuaddirt, also 1·040, übereinstimmend mit der direct gefundenen Zahl. Der Grund dieser Erscheinung ist, wie schon Ostwald in seinem Lehrbuch [2] auseinandergesetzt,

[1] C. rend. 73, 441, 1874.
[2] Ostwald, Lehrbuch, S. 390.

in dem oben geschilderten Verhalten des Volums der Salze zu suchen; da das Volum aus zwei Constanten besteht, so muss es auch der reciproke Werth, nämlich die Dichte, aber nur angenähert. „Da nämlich letztere sich nicht sehr von eins unterscheidet, so kann man die angenäherte Rechnungsweise benutzen, nach welcher, wenn α und β kleine Zahlen sind, $\frac{1}{1+\alpha+\beta} = 1-\alpha-\beta$ gesetzt werden darf.“

Neben den Salzen, bei denen, wie oben gezeigt, additive Eigenschaften hervortreten, gibt es auch solche, bei denen dies nicht der Fall ist. Bildet man die Differenz $2KNO_3 - Mg(NO_3)_2 = 83 \cdot 38 - 40 \cdot 3$, so findet man $K_2 - Mg = 43 \cdot 08$, es wäre somit zu erwarten, dass dieselbe Differenz bei $K_2SO_4 - MgSO_4$ auftreten würde; das ist aber nicht der Fall, anstatt $5 \cdot 61$ findet man für das Molekularvolum von $MgSO_4$ nur $3 \cdot 58$. Ebenso bei $CuSO_4 = 3 \cdot 83$, $ZnSO_4 = 5 \cdot 05$. Es sind dies dieselben Salze, die sehr weit von vollkommener Dissociation in verdünnten Lösungen entfernt sind. Daher sind auch die Eigenschaften dieser Körper nicht von der additiven Natur wie die der übrigen, wie Leitungsvermögen, Gefrierpunktserniedrigung, Refractionsäquivalent, Neutralisationswärme.

Zur Kenntniss des Ammelins

von

A. Smolka und **A. Friedreich.**

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

Herr Dr. E. Bamberger machte uns die Privatmittheilung, dass beim Zusammenschmelzen von Dicyandiamid (1 Molekül) mit Urethan ($1^1/_2$—2 Moleküle) bei 190—200° ein Körper entsteht, der nach dem Auskochen der Schmelzmasse mit Salpetersäure und nach dem Erkalten der sauren Lösung in glasglänzenden Prismen krystallisirt, welche das Aussehen des salpetersauren Ammelins haben; der Versuch wurde in der Absicht angestellt, um durch Anlagerung von CONH zum Dicyandiamid Ammelin darzustellen, ähnlich wie derselbe Forscher früher einmal Dicyandiamidin aus Guanidin und Urethan erhielt.[1]

Herr Dr. Bamberger überliess uns diese seine Ammelinsynthese zum näheren Studium; wir berichten heute darüber und veröffentlichen gleichzeitig noch mehreres Andere über das Ammelin.

A. Synthesen des Ammelins.

I. Wenn nach Bamberger's Vorschrift Dicyandiamid mit der ungefähr zwei Molekülen entsprechenden Menge von Urethan im Paraffinbade erhitzt wird, so schmilzt alles bei 182—185°; nach etwa viertelstündigem Erhitzen auf 190° trübt sich die vorher klar gewesene Schmelze und nachdem die Temperatur eine halbe Stunde lang auf 190—195° erhalten wurde, scheidet sich ein weisser Körper als Product einer Reaction aus, bei

[1] Berl. Ber., Bd. XX, S. 69.

welcher auch ein Entweichen von alkoholischen Dämpfen wahrzunehmen ist. Zugleich kommt aber das noch flüssige Gemisch in ein derart heftiges Stossen, dass man den Process unterbrechen muss, wenn ein Ausschleudern des gesammten Röhreninhaltes verhütet werden soll. Selbstverständlich musste unter solchen Umständen von einer Bestimmung der erzielten Ausbeute abgesehen werden.

Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus heisser Sodalösung umkrystallisirt, in welcher er sich klar löste, beim Erkalten aber wieder herausfiel.

Die umkrystallisirte Substanz diente nach dem Trocknen bei 120° zur Analyse:

1. 0·3304 *g* Substanz gaben 0·3403 *g* CO_2 = 28·09% C und 0·1257 *g* H_2O = 4·23% H.
2. 0·1057 *g* Substanz gaben bei 732·5 *mm* Druck und 17° 51·3 cm^3 = 55·32% N.

Ein Ammelin von einer anderen Darstellung hatte folgende Zusammensetzung:

1. 0·2631 *g* Substanz gaben 0·2724 *g* CO_2 = 28·24% C und 0·1024 *g* H_2O = 4·32% H.
2. 0·0957 *g* Substanz gaben bei 735·4 *mm* Druck und 18·5° 46·7 cm^3 = 55·55% N.

Für Ammelin $C_3H_5N_5O$:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C.....	28·35%	28·17%
H	3·94	4·28
N	55·12	55·44.

Die aus Sodalösung umkrystallisirte Substanz liess unter dem Mikroskope Nadeln erkennen, die häufig zu kugeligen Aggregaten gruppirt waren; wie Eingangs erwähnt, beobachtete Bamberger die Bildung eines salpetersauren Salzes, welches das Aussehen des salpetersauren Ammelins besitzt; die Substanz verhält sich ferner in Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser, Ätzlaugen, Ätzammoniak, Sodalösung, Essigsäure und Mineralsäuren

genau wie das Ammelin, so dass hinsichtlich ihrer Identität mit dem letzteren kein Zweifel obwalten kann.

Die Ammelinsynthese läuft also auf eine Addition der Gruppe (CONH) zum Dicyandiamid hinaus und hat ein Analogon in einer von Bamberger[1] gefundenen Synthese des Dicyandiamidins aus Guanidin und Urethan. Beide Reactionen finden ihr Vorbild in der Entstehung des Harnstoffes aus Ammoniak und Urethan:

$$NH_2.\boxed{H+C_2H_5O}.CO.NH_2 = NH_2.CO.NH_2+C_2H_5.OH$$

Urethan — Harnstoff

$$NH_2.C(NH).NH.\boxed{H+C_2H_5O}.CO.NH_2 =$$

Guanidin

$$= NH_2.C(NH).NH.CO.NH_2+C_2H_5.OH$$

Dicyandiamidin

$$CN.NH.C(NH).NH.\boxed{H+C_2H_5O}.CO.NH_2 =$$

Dicyandiamid

$$= C_3H_5N_5O+C_2H_5.OH.$$

Ammelin.

Im Wesen ist auch unsere Synthese des Ammelins[2] aus Dicyandiamid und Harnstoff nichts anderes als das was der letzte der obigen Processe ausdrückt.

Da, wie erwähnt, beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Urethan über den Siedepunkt des letzteren das heftige Stossen der Schmelze lästig wird, versuchten wir in der Einwirkung der alkoholischen Lösungen beider Substanzen eine zweckmässige Abänderung des beschriebenen Verfahrens, erreichten aber damit keinen befriedigenden Erfolg.

II. Diese von Bamberger gefundene Synthese des Ammelins beruht auf gleichem Principe wie die von uns angegebene, nach welcher man die Verbindung aus Dicyandiamid und Harnstoff darstellen kann; da wir später fanden, dass man Ammelin ebenfalls aus Harnstoff und Biguanid[3] erhalten könne, war es mehr als wahrscheinlich: derselbe Körper müsse auch aus der

---

[1] L. c.

[2] Diese Monatshefte, Bd. IX, S. 701.

[3] Diese Monatshefte, Bd. X, S. 94.

Einwirkung von Urethan auf Biguanidsalze hervorgehen. Um hierüber ins Klare zu kommen, haben wir in der sub I beschriebenen Weise wasserfreies schwefelsaures Biguanid (1 Molekül) mit überschüssigem Urethan (4 Moleküle) etwa eine Stunde lang im Paraffinbade auf 190° erhitzt; dabei wurde ein Entweichen von ammoniakalisch riechenden und reagirenden Dämpfen beobachtet.

Die erkaltete Schmelze hinterliess nach dem Auskochen mit Wasser einen Rückstand; derselbe löste sich in heisser Sodalösung, aus welcher er beim Erkalten wieder herausfiel; auch sonst zeigte der Körper in jeder Beziehung die Eigenschaften des Ammelins. Die Elementaranalyse liess an der Natur der Verbindung keinen Zweifel aufkommen:

1. 0·3654 *g* Substanz gaben 0·3761 *g* CO_2 = 28·07% C und 0·1432 *g* H_2O = 4·35% H.
2. 0·1145 *g* der Verbindung gaben bei 727·6 *mm* Druck und 18° C. 56·2 cm^3 = 55·37% N.

Für Ammelin $C_3H_5N_5O$ berechnet 28·35% C, 3·94% H und 55·12% N.

Die Bildung des Ammelins aus Biguanidsalzen und Urethan muss nach folgender Gleichung verlaufend gedacht werden:

$$\underbrace{NH_2.C(NH).NH.C(NH).NH.}_{\text{Biguanid}}\boxed{H+C_2H_5O}\underbrace{.CO.NH_2}_{\text{Urethan}} =$$

$$= C_2H_5.OH+NH_3+\underbrace{C_3H_5N_5O}_{\text{Ammelin.}}$$

B. Eigenschaften und Verhalten des Ammelins.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche wurden an Ammelin vorgenommen, welches nach Klason durch Digeriren von Melam mit Kalilauge dargestellt ward; hie und da wurde ein Parallelversuch mit aus Dicyandiamid und Harnstoff bereitetem Ammelin gemacht.

In Wasser ist das Ammelin bekanntlich sehr schwer löslich. In dieser Richtung ausgeführte Bestimmungen ergaben, dass 100 Theile Wasser von 23° 0·0075 Theile Ammelin lösen, oder 1 Theil Ammelin löst sich in 4677 Theilen Wasser von der angegebenen Temperatur; auch in siedendem Wasser ist die

Löslichkeit gering; denn 100 Theile Wasser von 100° nehmen 0·0303 Theile Ammelin auf, oder 1 Theil desselben bedarf 1260 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung. Ammelin löst sich ferner in heisser wässeriger Schwefelsäure, Chromsäure, Oxalsäure, sowie concentrirter Ameisensäure und Essigsäure, mit diesen Säuren ziemlich unbeständige Salze bildend; namentlich frischbereitetes Ammelin löst sich in den genannten Säuren leicht auf, getrocknetes dagegen nur sehr schwierig. Digerirt man gewöhnliches, aus Sodalösung umkrystallisirtes Ammelin einige Stunden mit concentrirtem wässerigem Ammoniak bei etwa 150°, so scheidet sich nach dem Erkalten im Rohre ein weisser, oder besser gesagt, farbloser krystallinischer Körper aus, der deutliche Nadeln erkennen lässt und unter dem Mikroskope ausserdem noch eigenthümliche, aus Nadeln zusammengesetzte Aggregationen zeigt, die sehr charakteristisch sind und mit Knochengelenkköpfen verglichen werden können.

Dieser Körper von ausgesprochen krystallinischer Beschaffenheit enthielt 55·12% N (die theoretisch für Ammelin berechnete Menge beträgt 55·12% N); in Sodalösung löste er sich beim Erwärmen auf und fiel daraus beim Abkühlen in genau derselben Form, wie gewöhnliches Ammelin; auch gegen die übrigen Lösungsmittel verhielt sich die Substauz wie gewöhnliches Ammelin und gab mit Salpetersäure ein Salz, das mit salpetersaurem Ammelin identisch ist. Daraus folgt, dass sich Ammelin, unter Druck in heissem Ätzammoniak gelöst, nach dem Erkalten der Lösung deutlich krystallinisch ausscheidet; anzunehmen, dass es dabei in eine krystallisirte isomere Modification überginge, ist wohl nicht zulässig.

Weitere Versuche ergaben, dass sich Ammelin weder mit Ammoniak, noch mit Wasser oder Schwefelwasserstoff verbindet; die Versuchsbedingungen wurden vielfach abgeändert, trotzdem wurde nie das gewünschte Resultat erzielt.

Unter der Annahme einer Hydroxylgruppe im Ammelinmolekül, was der Fall sein müsste, wenn das Ammelin in die normale oder Amidreihe der Melaminderivate gezählt wird, sollte sich dasselbe acetyliren, respective benzoyliren lassen. Die Benedikt'sche Methode zur Acetylirung von Hydroxylverbindungen bot bei der Unlöslichkeit des Ammelins in Essigsäure-

anhydrid von vornherein nicht viel Aussicht auf Erfolg; dennoch wurde die Verbindung anhaltend mit Essigsäureanhydrid gekocht. In Lösung ging fast nichts; der gewaschene Rückstand zeigte unter dem Mikroskop das Aussehen des Ammelins und enthielt 54·78% N, war also unverändertes Ammelin.

Baumann's Methode zur Benzoylirung von Hydroxylderivaten konnte in Anbetracht der Löslichkeit des Ammelins in Kalilauge eher zum Ziele führen. Es lassen sich wohl auch Amidkörper benzoyliren, gerade aber Harnstoff und ähnliche Verbindungen, die mit dem Ammelin in einem genetischen Zusammenhange stehen, nicht. Wäre daher das Ammelin bloss ein Amid, so würde das Nichteintreffen einer Reaction mit Benzoylchlorid nichts Befremdendes an sich haben; bei dem Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Molekül sollte es dagegen umso wahrscheinlicher die Benzoylverbindung geben. Entsprechende Versuche, nach Udránszky's und Baumann's Vorschrift angestellt, führten trotz manchen Abänderungen zu keinem Resultate, das Ammelin blieb dabei stets unverändert.

C. Salze des Ammelins.

Beim Auflösen des Ammelins in Säuren in der Wärme, sowohl in unorganischen, wie in organischen, entstehen, wie zum Theile bereits bekannt, Salze, welche ziemlich unbeständig sind und schon beim Waschen mit heissem Wasser in Säure und Ammelin mehr oder minder rasch zerlegt werden; in Bezug auf organische Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure) muss hervorgehoben werden, dass dieselben frisch bereitetes, also noch feuchtes Ammelin beim Kochen ziemlich leicht lösen; getrocknetes Ammelin nehmen sie dagegen nur ungemein schwierig auf.

Schwefelsaures Ammelin.

Durch Kochen von Ammelin in verdünnter Schwefelsäure; aus dem heissen Filtrat fällt beim Erkalten ein weisses Pulver heraus.

0·4536 *g* des über Chlorcalcium getrockneten Salzes verloren bei 115° 0·0246 *g* = 5·41% H_2O; 0·4676 *g* Salz gaben

bei derselben Behandlung 0·0248 *g* = 5·30% H_2O (Mittel = 5·36% H_2O).

Für Ammelinsulfat $(C_3H_5N_5O)_2 . H_2SO_4 + H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4·86%	5·36%.

1. 0·1410 *g* Substanz (120°) gaben bei 726·8 *mm* Druck und 19° 49·4 cm^3 = 39·34% N.
2. 0·4381 *g* der bei 120° getrockneten Verbindung gaben 0·2957 *g* $BaSO_4$ = 27·81% SO_4.

Für wasserfreies Ammelinsulfat $(C_3H_5N_5O)_2 . H_2SO_4$:

	Berechnet	Gefunden
N	39·77%	39·34%
SO_4	27·27	27·81.

Das wasserhältige Salz krystallisirt in sehr feinen mikroskopischen Nadeln, die zu kugeligen Gebilden vereinigt sind; dem freien Auge erscheint es als ein gleichartig aussehendes weisses Pulver, welches in Folge seiner bedeutenden Dichte im Wasser rasch untersinkt. In Wasser ist es schwerer löslich als das Chromat. Beim Kochen mit viel Wasser wird es zerlegt, indem das Filtrat freie Schwefelsäure enthält.

Chromsaures Ammelin.

Es wurde durch Kochen von Ammelin mit überschüssiger wässeriger Chromsäurelösung erhalten; nach dem Erkalten der gelben Lösung scheidet es sich als gelber Niederschlag aus.

0·3744 *g* des über Chlorcalcium getrockneten Salzes verloren bei 110—115° 0·0328 *g* = 8·76% H_2O.

Chromsaures Ammelin $(C_3H_5N_5O)_2 . H_2CrO_4 + 2H_2O$ verlangt 8·81% H_2O.

1. 0·1487 *g* des entwässerten Salzes gaben bei 732·4 *mm* Druck und 21° 50·4 cm^3 = 38·09% N.
2. 0·4683 *g* wasserfreies Salz gaben 0·1002 *g* Cr_2O_3 = = 14.67% Cr.

Für wasserfreies Ammelinchromat $(C_3H_5N_5O)_2 . H_2CrO_4$:

	Berechnet	Gefunden
N.......	37·59%	38·09%
Cr......	14·07	14·67.

Das krystallisirte Chromat, ein gelbes Pulver, zeigt unter dem Mikroskop lange Spiesse; in Wasser ist es ziemlich schwer löslich. Sein Krystallwasser verliert es vollständig schon über Schwefelsäure, schneller beim Trocknen bei 105—110°; bei 125° zersetzt es sich noch nicht. Durch heisses Wasser lässt sich die Chromsäure gänzlich auswaschen.

Oxalsaures Ammelin.

Man erhält es durch Kochen von Ammelin mit wässeriger Oxalsäurelösung; aus dem abgekühlten Filtrat fällt ein weisser Niederschlag heraus. Das über Chlorcalcium getrocknete Salz verliert bei 115° nur eine Spur hygroskopischen Wassers.

1. 0·3714 *g* Substanz gaben 0·3864 *g* CO_2 = 28·37% C und 0·1242 *g* H_2O = 3·72% H.
2. 0·1399 *g* Salz gaben bei 726·9 *mm* Druck und 21° 52·1 cm^3 = 41·54% N.

Für oxalsaures Ammelin $(C_3H_5N_5O)_2 . H_2C_2O_4$:

	Berechnet	Gefunden
C.......	27·91%	28·37%
H.......	3·49	3·72
N.......	40·70	41·54.

Nach dem Trocknen stellt das Salz ein blendend weisses, unter dem Mikroskop Nadeln zeigendes Pulver dar; in heissem Wasser ist es schwer löslich, zersetzt sich aber beim Kochen damit; dies zeigt übrigens schon die Elementaranalyse, bei welcher durchgehends zu hohe Zahlen gefunden wurden.

Es ist uns nicht gelungen, eine Verbindung des Ammelins mit Kupfer in reinem Zustande darzustellen. Wir lösten Ammelin

in Sodalösung und kochten mit überschüssigem Kupferacetat; nach dem Erkalten schied sich aus dem blauen Filtrat ein blaugrüner Niederschlag aus, der — von verschiedenen Darstellungen herrührend — 34—37·5% Cu enthielt.

Sodann erhitzten wir Ammelin mit wässeriger Kupfervitriollösung einige Stunden im Rohre auf 140°; im Rohre hatte sich darnach ein blaugrüner, unter dem Mikroskop krystallinischer Niederschlag ausgeschieden, welcher keine Schwefelsäure, wohl aber 39·34% N und 35·46% Cu enthielt. Wahrscheinlich bildete sich in beiden Fällen Ammelinkupfer $C_3H_3CuN_5O$, welches 37·15% N und 33·87% Cu verlangen würde; rein konnten wir aber den Körper, wie gesagt, nicht erhalten.

D. Constitution des Ammelins.

Gelegentlich einer früheren Arbeit über das Ammelin haben wir die vorläufige Ansicht ausgesprochen,[1] dasselbe wäre ein Carbamindicyandiamid $CN.NH.C(NH).NH(CO.NH_2)$. Wäre dies richtig, so sollte sich das Ammelin geradeso mit Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff verbinden können, wie dies vom Dicyandiamid bekannt ist, weil in ihm noch die additionsfähige Cyangruppe des letzteren enthalten sein müsste; ferner sollte es beim Erhitzen mit Wasser unter Druck eine Carbonsäure bilden, da ja bekanntlich Verbindungen, welche Carbamin enthalten, wie die Säureamide, unter gleichen Umständen leicht in Carbonsäuren übergehen. Wie wir oben zeigten, treffen die genannten Additionsreactionen jedoch nicht ein, ebensowenig die Bildung einer Carbonsäure beim Erhitzen mit Wasser unter Druck; denn bei längerem Erhitzen von Ammelin mit Wasser auf 150—160° enthält das Rohr die grösste Menge desselben unverändert, daneben etwas Ammoniumcarbonat; bei 180° entsteht etwas mehr Ammoniumcarbonat, während noch immer ungeändertes Ammelin übrig bleibt; bei 200° besteht der Röhreninhalt nach sechs Stunden bloss aus einer Lösung vom Ammoniumcarbonat. Dies beweist, dass Ammelin vom Wasser unter Anwendung von Hitze und Druck direct in kohlensaures Ammon verwandelt wird,

---

[1] Diese Monatshefte, Bd. IX, S. 701.

ohne vorherige Bildung einer Carbonsäure. Damit fällt aber die von uns a. a. O. als wahrscheinlich vermuthete Formel des Ammelins.

Für das Ammelin werden zwei Formeln aufgestellt, welche sich aus seinen Beziehungen zum Melamin und zur Cyanursäure ergeben. Bekanntlich wird das Melamin von den Einen als eine Amid-, von den Anderen als eine Imidverbindung angesehen; dieser verschiedenen Auffassung des Melamins entsprechen auch zwei verschiedene Ansichten über die Constitution der Cyanursäure; wer das Melamin für einen Amidkörper ansieht, muss in der Cyanursäure eine Hydroxylverbindung erblicken; wer ihm hingegen eine Imidformel zuschreibt, ist gezwungen, auch die Cyanursäure als eine Imidverbindung aufzufassen. Es muss das so sein, weil Melamin unter dem Einflusse von Säuren unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Cyanursäure übergeht. Zwischen Melamin und Cyanursäure bestehen aber zwei Verbindungsglieder, das Ammelin und die Melanurensäure oder das Ammelid; sie sind zum Theile Melamin, zum Theile Cyanursäure, durch Ersatz einer, respective zweier Amidgruppen des Melamins durch Hydroxyl entstanden, oder durch Ersatz einer, respective zweier Imidgruppen des Melamins durch Sauerstoff zu Stande gekommen, um mit den Verfechtern der Isonatur dieser Verbindungen zu reden.

Man kann also alle vier genannten Körper in zwei wesentlich verschiedene Reihen bringen, in eine normale und eine Isoreihe, der verschiedenen Natur der Alkylmelamine und normalen Cyanursäureäther einerseits und der alkylirten Iso- oder Imidmelamine und Isocyanursäureäther anderseits entsprechend.

Amidreihe (normale Reihe).

NH_2 — C; N N; $H_2N.C$ $C.NH_2$; N

Melamin

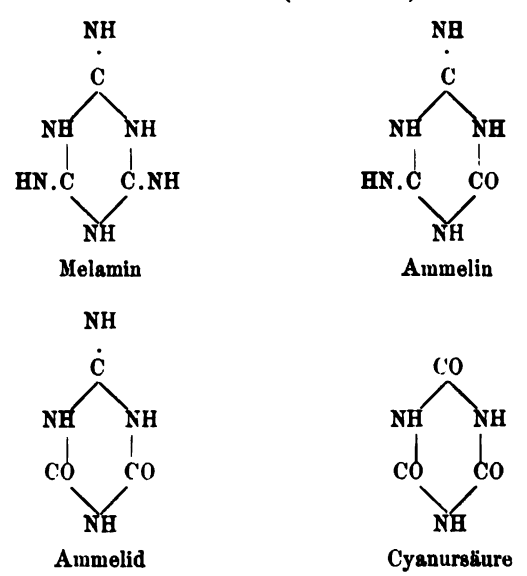
NH_2 — C; N N; $H_2N.C$ $C.OH$; N

Ammelin

```
      NH2                      OH
       .                        .
       C                        C
     /   \\                   /   \\
    N      N                 N      N
    ||     |                 ||     |
 HO.C      C.OH           HO.C      C.OH
     \\   //                  \\   //
       N                        N
```

Ammelid Cyanursäure

Imidreihe (Isoreihe).



Melamin Ammelin

Ammelid Cyanursäure

Der grössere Theil der Chemiker hatte früher schon in diesen Verbindungen die normale Constitution vorausgesetzt; nun, nachdem A. W. Hofmann's[1] classische Arbeiten über das Melamin und die Cyanursäure erschienen sind, ist wohl die Zahl derer gering, welche die genannten Verbindungen der Isoreihe zuzuzählen geneigt wären. Und doch führt A. W. Hofmann selbst eine nicht geringfügige Zahl von chemischen Thatsachen auf, welche sich mit der Interpretirung jener Melaminderivate als Amid-, respective Hydroxylverbindungen nicht in Einklang bringen lassen; nachdem er diesen Thatsachen alles entgegenstellt,

[1] Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 2781 und Bd. XIX, S. 2084.

was für die normale Structur besonders der Cyanursäure spricht, fällt seine Entscheidung zu Gunsten der normalen Constitution der Cyanursäure aus; bei den vielfachen Beziehungen, durch welche Cyanursäure, Melanurensäure, Ammelin und Melamin mit einander verknüpft sind, müssen dann auch die letzteren drei Verbindungen der normalen Reihe angehören.

Rathke[1] findet die Schwierigkeiten, welche sich der Auffassung jener Körper als Amidoverbindungen entgegensetzen, durch zwei neue Thatsachen erheblich vermehrt: die von ihm gefundene Synthese des Thioammelins aus Dicyandiamid und Rhodanwasserstoff und Bamberger's Synthese der Melanurensäure aus Dicyandiamid und Kohlensäure. A. W. Hofmann[2] sieht in der ersteren Reaction vielmehr eine Bestätigung seiner Ansicht, indem er an dem als einem Amide formulirten Dicyandiamid die Addition desselben mit Rhodanwasserstoff zu Thioammelin sehr anschaulich erklärt; die Synthese der Melanurensäure stellt er als einen weiteren Fall zu den bereits bekannten hin, die sich eben nicht aus der normalen Structur der Cyanursäure erklären lassen und fügt noch weiters hinzu, dass das von ihm[3] aus dem Methylisocyanurat durch Einwirkung von PCl_5 erhaltene chlorirte Methylisocyanurat $\left(C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown N.CH_2.Cl\end{matrix}\right)_3$ mit Wasser gegen Erwartung nicht die neue, noch unbekannte Isocyanursäure $\left(C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown NH\end{matrix}\right)_3$, sondern die bekannte, von ihm als normale Verbindung aufgefasste Cyanursäure $\left(C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown\!\!\diagdown N\end{matrix}\right)_3$ liefert.

Rathke[4] glaubt angesichts der Schwierigkeiten, welche die Erklärung aller Bildungsweisen und Metamorphosen dieser Classe von Körpern aus einer Formel bietet, dass es nie möglich sein wird, die wahre Constitution, genauer gesagt, die Stellung der beweglichen Wasserstoffatome dieser Körper zu ermitteln, und dass man daher berechtigt ist, sich beider Formeln neben

---

[1] Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 3261.
[2] Daselbst, Bd. XIX, S. 2084.
[3] Daselbst, Bd. XVIII, S. 2800 und Bd. XIX, S. 2091.
[4] Daselbst, Bd. XVIII, S. 3110.

einander zu bedienen. In Erwägung der von Ponomarew[1] und A. W. Hofmann[2] gefundenen Thatsachen, dass normales cyanursaures und normales diäthylisocyanursaures Silber bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodalkylen nicht wie in der Wärme ausschliesslich Isocyanursäureäther, sondern daneben auch normale Äther geben, sagt Rathke[3] später, die Frage nach der Constitution dieser Körper sei im Sinne Hofmann's entschieden: die Cyanursäure ist $(CN.OH)_3$.

Klason,[4] obwohl im Allgemeinen ein Verfechter der normalen Constitution dieser Verbindungen, hält dafür, dass Cyansäure und Thiocyansäure im wasserfreien Zustande Imid-, in Lösungen hingegen Oxyverbindungen sind.

Aus alledem folgt, dass trotz aller Mühe und Geistesschärfe, die von ausgezeichneten Chemikern auf die Erforschung der Constitution der Melaminderivate verwendet wurden, diese Angelegenheit bis heute ihrer endgiltigen Entscheidung harrt. Nach wie vor lassen sich aus der Amidnatur des Melamins nicht alle Umsetzungen der Melaminderivate erklären, nach wie vor stösst die Erklärung dieser Umsetzungen unter Zugrundelegung einer Imidformel für das Melamin auf Räthsel. Wenn man nicht anzunehmen gewillt ist, das Melamin könne einmal ein Amid, ein andermal, obzwar es sonst ungeänderte Eigenschaften aufweist, ein Imid sein, bleibt eben nichts übrig, denn sich für eine der beiden Ansichten als die berechtigtere zu entscheiden.

Einen Beitrag zu der schwierigen Lösung dieser Frage hoffen wir in folgender Betrachtung über die Constitution des Ammelins zu bringen.

Wir erhielten aus Dicyandiamid und Harnstoff Ammelin,[5] welches sich von dem aus Melam dargestellten Ammelin in nichts unterscheidet; wenn also aus unserer Synthese ein sicherer Rückschluss auf die Constitution des Ammelins gezogen werden könnte, müsste er für das Ammelin überhaupt giltig sein und würde auch Anhaltspunkte für die Erforschung der Constitution der

---

[1] Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 3261.
[2] Daselbst, Bd. XIX, S. 2095.
[3] Daselbst, Bd. XX, S. 1057.
[4] Journal für praktische Chemie, Bd. XXXV, S. 400.
[5] Diese Monatshefte, Bd. IX, S. 701.

Melaminderivate im Allgemeinen geben; wir sind jedoch weit entfernt, zu sagen, das auf diese Weise gewonnene Licht erhelle das ganze Gebiet jener in gewissen Beziehungen unerklärlichen Körper, so dass sie nunmehr einen klaren Einblick in ihr Wesen gestatten; nein, nur die Vermehrung der Gründe für die Aufstellung einer Amidformel in dem einen, oder einer Imidformel im anderen Falle hätte es zu bedeuten, wenn uns unsere Synthese einige Aufklärung über die Gruppirung der Atome im Ammelinmoleküle verschaffte.

Die Constitution des Ammelins würde sich ohne Schwierigkeit ergeben, wenn man über die Formulirung des Dicyandiamids und des Harnstoffes in keinem Zweifel wäre. Der Harnstoff selbst wird zwar fast von allen Chemikern für ein Carbamid $CO.(NH_2)_2$ angesehen; ganz allgemein ist diese Ansicht jedoch nicht. A. W. Hofmann[1] hebt hervor, dass im Harnstoff von Anderen ein Atomcomplex $\left(C{\overset{OH}{\underset{\diagdown}{=}}}N-\right)$ angenommen wird, der für die Bildung der normalen Cyanursäure wie geschaffen ist. Gewiss sprechen mehr Synthesen und Zersetzungen des Harnstoffes für die Carbamidformel desselben, als sich Gründe anführen lassen, warum er eine Hydroxylverbindung sein sollte; wenn er aber dennoch eine Hydroxylgruppe enthielte, so sollte er wie Hydroxylverbindungen überhaupt mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein Benzoylderivat geben — was aber nach L. v. Udránszky und Baumann[2] nicht der Fall ist.

Wir stehen aus diesem und anderen Gründen nicht an, für den Harnstoff daher die gewöhnliche Carbamidformel als die richtige anzunehmen.

Viel schwieriger ist die richtige Formulirung des Dicyandiamids. Es sind drei verschiedene Formeln für dasselbe angegeben worden: es wird als Cyanguanidin $(CN).NH.C(NH).NH_2$, als ein Imid

$$NH{=}C\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C{=}NH$$

[1] Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 2793.
[2] Daselbst, Bd. XXI, S. 2751.

und endlich für ein Amid

$$NH_2-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N \diagdown}{\diagdown N \diagup}C-NH_2$$

angesehen.

Man weiss, dass sowohl Cyanamid wie Dicyandiamid Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff unter Bildung von Guanidin, Harnstoff und Thioharnstoff, respective Biguanid, Dicyandiamidin und Thiodicyandiamidin addiren; Rathke[1] und Bamberger[2] folgern daraus, dass beide Körper eine analoge Constitution besitzen, namentlich dass in beiden die additionsfähige Cyangruppe enthalten sei.

Baumann[3] stützt seine Imidformel des Dicyandiamids — die er übrigens vor dem Bekanntwerden der meisten Additionsreactionen desselben aufstellte — auf die Fähigkeit der Umwandlung von Dicyandiamid in Guanylharnstoff (Dicyandiamidin), welcher in Folge seiner Synthese aus Harnstoff und Guanidin die Constitution $NH_2.CO.NH.C(NH).NH_2$ haben muss; Dicyandiamid, als Cyanguanidin aufgefasst, lässt aber die Erklärung dieses Vorganges in noch leichterer Weise zu. Klason[4] meint, alle Reactionen des Dicyandiamids erscheinen unter der Annahme einer Amidformel für dasselbe sehr leicht verständlich und es sei nicht nothwendig, mit Rücksicht auf die Nitrilreactionen des Dicyandiamids eine besondere Cyangruppe in demselben vorauszusetzen; und doch ist er gezwungen, indem er der Bildung des Biguanids und Dicyandiamidins aus Dicyandiamid und Ammoniak, respective Wasser, durch ein Schema Ausdruck leiht, neben Zerreissungen von Molekülen und Atomverschiebungen auch noch einen Bindungswechsel anzunehmen; weder Bamberger's und Rathke's, noch Baumann's Dicyandiamidformel bereiten in dieser Beziehung solch' grosse Schwierigkeiten.

---

[1] Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 3102.
[2] Daselbst, Bd. XVI, S. 1074 und 1459.
[3] Daselbst, Bd. VII, S. 447.
[4] Journal für praktische Chemie, Bd. XXXIII, S. 126 und 127.

Noch mehr. Wenn die Amidformel der wahre Ausdruck des Dicyandiamids ist und wenn auch das Melamin ein Amid ist, so sollten Dicyandiamid und Melamin, da beide eine analoge Constitution besitzen, auch ähnlicher Reactionen fähig sein. Wir haben uns beim Melamin vom Gegentheile überzeugt; auf keine Weise waren wir im Stande, es zu einer Aufnahme von Ammoniak zu vermögen; bei 180° reagiren Ammoniak und Melamin noch nicht auf einander; nach dem Erkalten des Einschlussrohres findet man darin schöne Krystalle, sie sind aber unverändertes Melamin. Wie man 200° erreicht, findet auch schon unter dem Einflusse des Wassers ein Zerfall des Melamins in Ammoniak und Kohlensäure statt. Ähnliches fand schon A. W. Hofmann,[1] als er den Sulfocyanursäuremethyläther mit wässerigem Ammoniak bei 180° digerirte. Bei einer anderen Gelegenheit wird gezeigt werden — die Versuche sind noch nicht abgeschlossen — dass auch Wasser und Schwefelwasserstoff vom Melamin nicht addirt werden. Das Melamin ist also nicht jener Additionsreactionen fähig, durch welche Dicyandiamid und Cyanamid so sehr charakterisirt sind.

Freilich kann dieses verschiedene Verhalten damit zu erklären versucht werden, dass das Dicyandiamid eben eine Dicyanverbindung, das Melamin hingegen ein Tricyanderivat ist, bei welchem durch eine Verdreifachung des Cyanamidmoleküls eine grössere Stabilität der Atome bedingt ist, so dass hier Nitrilreactionen, wie Klason[2] sagt, ohne Zerstörung des Ganzen nicht verlaufen können. Mit demselben Rechte kann aber auch die Frage aufgeworfen werden, warum denn die Additionsreactionen des Cyanamids durch die Polymerisation desselben zu Dicyandiamid nicht verschwinden?

Gerade das Fehlen dieser Nitrilreactionen veranlasst uns, beim Melamin eine andere Gruppirung der Atome zum Unterschiede vom Dicyandiamid und Cyanamid zu vermuthen, so wie wir aus dem Eintreffen dieser Reactionen bei den beiden letzten Verbindungen die Berechtigung der Annahme glauben schöpfen dürfen, sie enthielten beide die additionsfähige Cyangruppe;

---

[1] Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 2758.

[2] Journal für praktische Chemie, Bd. XXXIII, S. 127.

wir acceptiren also in dieser Frage den Standpunkt Bamberger's und Rathke's.

Wenn aber das Dicyandiamid ein Cyanguanidin (CN).NH..C(NH).NH_2 und der Harnstoff ein Carbamid $CO=(NH_2)_2$ ist, so ergibt sich aus der Vereinigung beider zu Ammelin dieses als eine der Imid- oder Isoreihe der Melaminderivate angehörige Verbindung:

```
                                      C(NH)
CN              NH2                  /     \
  \              |                 NH       NH
   >NH     +    CO     =           |         |     +NH3.
  /              |              C(NH)       CO
C(NH)                                \     /
  \NH.[H        NH2]                   NH
```

Da sich dieses Ammelin, wie wir uns neuerdings durch Darstellung des salpetersauren Salzes überzeugten, in nichts von dem Körper unterscheidet, den man nach Klason aus Melam durch Behandlung mit Kalilauge erhält, müsste überhaupt jedes Ammelin diese Constitution besitzen.

Zu derselben Formel führt unsere Synthese des Ammelins aus Biguanid und Harnstoff.[1] Die Formel des Biguanids als eines Guanylguanidins NH_2—C(NH)—NH—C(NH)—NH_2 ergibt sich in übereinstimmender Weise, ob man das Dicyandiamid für ein Cyanguanidin, für eine Imidverbindung oder ein Amid erklärt. Dieser Körper vereinigt sich aber mit Carbamid ebenfalls zu Ammelin:

```
NH.[H        NH2]
 /              |               C(NH)
C(NH)           |              /     \
  \             |            NH       NH
   >NH    +    CO     =      |         |     +2NH3.
  /             |         C(NH)       CO
C(NH)           |              \     /
  \             |                NH
NH.[H        NH2]
```

Ganz dieselbe Formel leitet sich aus der Synthese des Ammelins aus Dicyandiamid und Urethan ab, da die Carbamin-

[1] Diese Monatshefte, Bd. X, S. 94.

säure doch allgemein als ein Monamid der Kohlensäure angenommen wird.

Zu genau denselben Resultaten sind wir erst kürzlich durch Studium des Phenylammelins und der Monophenylisocyanursäure gelangt, indem wir beide Körper als in die Isoreihe gehörig hinstellten.

Von der letzteren Verbindung muss übrigens noch festgestellt werden, ob sie am Ende doch nicht mit der von Rathke[1] gefundenen Monophenylisocyanursäure identisch sei; wir hoffen, ihr bei anderer Gelegenheit wieder zu begegnen und werden uns dann genau überzeugen, ob sie mit Rathke's Verbindung nur grosse Ähnlichkeit besitzt oder ob sie sich mit ihr deckt.

In Zusammenfassung des Dargelegten halten wir uns für berechtigt, das Ammelin für eine Isoverbindung anzusehen; bestärkt werden wir in unserer Meinung durch das Verhalten desselben zu Benzoylchlorid, mit dem es kein Benzoylderivat bildet; das Entstehen eines solchen würde einen gewichtigen Beweis für die Hydroxylnatur des Ammelins abgeben.

Wir dachten, in der von Weddige[2] aus dem Diamid des polymeren Trichloracetonitrils durch Digestion mit wässerigem Ammoniak oder Alkalien bei 120° erhaltenen Diamidocyanursäure das wahre normale Ammelin zu erblicken; seine deutlich krystallinische Structur unterscheidet es von dem gewöhnlichen Ammelin. Es bleibt aber dagegen zu bedenken, dass das gewöhnliche Ammelin nach dem Erhitzen mit wässerigem Ammoniak ebenfalls deutlich, und zwar wie Weddige's Verbindung, in Nadeln krystallisirt; da nun die Diamidocyanursäure in ihren übrigen Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Ammelin übereinstimmt, kann vielleicht angenommen werden, dass sie mit ihm identisch ist.

Bei dem mehrfach erwähnten Zusammenhange zwischen den vier Gliedern der Melaminderivate (Melamin, Ammelin, Ammelid und Cyanursäure) können wir nicht anders, als auch die übrigen drei Verbindungen der Isoreihe zuzuzählen; wir verkennen die Schwierigkeiten nicht, welche dadurch die Erklärung der Bildung

---

[1] Berl. Ber., Bd. XX, S. 1070 und Bd. XXI, S. 867.

[2] Journal für praktische Chemie, Bd. XXXIII, S. 86.

des Melamins und der Cyanursäure, z. B. aus dem Cyanurchlorid erfährt; wir haben auch bereits diese Fragen zum Gegenstande unseres Studiums gemacht, sind aber vorläufig immer zu demselben Resultate gelangt, nämlich: dass die wirklich im freien Zustande darstellbaren, nicht ätherificirten Melaminderivate wahrscheinlich Imidkörper sind; wenn nichts Anderes, so fanden wir Thatsachen, welche die Gründe vermehren, aus welchen die Imidnatur des Melamins und seiner Abkömmlinge folgt.

Indessen soll darüber ein andermal berichtet werden.

Bestimmung des Moleculargewichtes der Cholalsäure, des Cholesterins und des Hydrobilirubins nach der Raoult'schen Methode

von

Dr. John J. Abel.

(Mit 1 Textfigur.)

Aus dem Laboratorium des Prof. Nencki in Bern.

Die in Nachfolgendem mitzutheilenden Bestimmungen habe ich ausgeführt, um zu ermitteln, inwiefern die Raoult'sche Methode bei hochmolecularen Verbindungen anwendbar ist, respective wie weit die Concentration der Lösungen gesteigert werden muss, um richtige Zahlen zu erhalten. Betrachten wir nämlich die Raoult'sche Formel,

$$M = \frac{T.P.100}{D.L},$$

worin M das Moleculargewicht, T die moleculare Depression, P das Gewicht der Substanz, L das Gewicht des Lösungsmittels und D die beobachtete Depression bedeutet, so wird bei wachsendem Werthe von M, die Werthe T, P und L als unverändert vorausgesetzt, die beobachtete Depression immer kleiner. Um nun die Erniedrigung des Erstarrungspunktes der Lösung (den Werth D) auf etwa 0·5° C. zu treiben, wie dies Raoult für wässerige Lösungen verlangt, muss bei hochmolecularen Körpern der Werth T grösser oder L kleiner, d. h. die Concentration der Lösung erhöht sein. Vor Kurzem haben Nencki und Rotschy[1] die interessante Streitfrage, ob die Zusammensetzung des Bilirubins

[1] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., Bd. XCVIII, Abth. II. b, Juni 1889.

der einfachen Formel = $C_{16}H_{18}N_2O_3$ oder der verdoppelten = $C_{32}H_{36}N_4O_6$ entspricht, mittelst der Raoult'schen Methode zu entscheiden gesucht. Ihr Vorhaben kann kaum als gelungen angesehen werden, indem das Bilirubin in sämmtlichen hier in Betracht kommenden Lösungsmitteln zu wenig löslich ist, respective dadurch, wie z. B. durch Eisessig, verändert wird. Als das beste Lösungsmittel des Bilirubins erwies sich das Phenol. Eine gesättigte Lösung des Bilirubins in Phenol enthält etwa 0·4% des Farbstoffes und erst bei einem Gehalte von 0·3—0·4%, entsprechend einem Molekül Bilirubin in 1000 Molekülen Phenol gelöst, ergaben die Bestimmungen der Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ entsprechende Werthe.[1] Welche Depressionen, respective das daraus erhaltene Moleculargewicht erhalten worden wäre, wenn nicht 1 Molekül, aber 2, 3 bis 10, z. B. in Phenol gelöst wären, das zeigen die Versuche von Nencki und Rotschy eben wegen der Unlöslichkeit dieses Farbstoffes nicht.

Es war wünschenswerth, festzustellen, ob Phenol sich ähnlich wie Eisessig verhält, von welchem Auwers[2] auf Grund seiner Beobachtungen angibt, dass die Depressionen nicht erst wenn dieselben einen halben Grad erreicht haben, anfangen normal zu werden, sondern dass Lösungen in Eisessig bereits von den kleinsten Erniedrigungen des Erstarrungspunktes dem Raoult-schen Gesetze folgen. Ob diese Beobachtung Auwers' für alle Substanzen giltig ist, ist noch nicht erwiesen. Es war daher geboten, Substanzen von hohem Moleculargewicht anzuwenden, die einerseits hinreichend beständig, anderseits in den hier in Betracht kommenden Lösungsmitteln leicht löslich sind. Zwei solche Substanzen des Thierkörpers sind das Cholesterin und die Cholalsäure.

Die letztgenannte Verbindung, die Cholalsäure, habe ich mir selbst aus Rindergalle, mit einer kleinen Abänderung nach der Vorschrift von Mylius,[3] dargestellt. Mylius kocht die Galle mit einem Fünftel ihres Gewichtes von 30% NaOH 24 Stunden unter Erneuerung des verdampfenden Wassers. Ich habe es vor-

---

[1] Nencki und Rotschy, l. c. S. 548.

[2] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 21, I, S. 708.

[3] Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. 12, S. 262—266.

gezogen, die mit der von Mylius angegebenen Natronlauge versetzte Galle in einem Autoclaven 3—3 $^1/_2$ Stunden bei 130° zu erhitzen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des gleich Anfangs krystallinischen Rohproductes erhielt ich das Alkoholat der Cholalsäure in Form von weissen, gut ausgebildeten Tetraëdern. Durch mehrmaliges Auflösen derselben in einer einprocentigen Natronlauge[1] und Wiederausfällen mit verdünnter Salzsäure erhielt ich die freie Säure in reinem Zustande als amorphes Product. Wird solches Präparat Anfangs an der Luft, sodann über H_2SO_4 und hierauf zuerst 24 Stunden zwischen 90—100° und dann 5 bis 6 Tage bei 120—130° getrocknet, so erreicht es doch nicht ein constantes Gewicht. Die Schmelzpunktbestimmung der auf diese Weise getrockneten Säure zeigte, dass sie erst bei 174° schmilzt. Dies stimmt mit der Angabe von Latschinoff überein. Trocknet man weniger lang, z. B. nur 2 Tage, so finde ich, dass die Säure bei 137° anfängt zu sintern und bei 150—152° vollständig geschmolzen ist. Trotzdem ergab die Elementaranalyse der durch Fällung mit Salzsäure dargestellten Cholalsäure mit der Formel $C_{24}H_{40}O_5$ gut stimmende Zahlen. 0·2425 *g* Cholalsäure gaben 0·6273 *g* CO_2 und 0·2146 *g* H_2O, oder 70·54% C und 9·83% H. Die Formel $C_{24}H_{40}O_5$ verlangt 70·59% C und 9·80% H.

Das Alkoholat schmilzt bei 195° und verliert 10·3—10·5% Alkohol beim Trocknen im Luftbade bei 110° bis zur Gewichtsconstanz. Zum Beispiel, 2·4941 *g* Alkoholat verloren 0·2571 *g* an Gewicht, also 10·3%, und 0·7512 *g* verloren 0·0788 *g*, also ein Verlust von 10·48%. Die Formel $C_{24}H_{40}O_5$, C_2H_5OH verlangt 10·36% Alkohol.

Die freie reine Cholalsäure, sowie das Alkoholat sind in Eisessig und Phenol leicht löslich, weshalb ich auch meine Moleculargewichtsbestimmungen in diesen beiden Lösungsmitteln ausführte.

Den von mir benutzten einfachen Apparat veranschaulicht die beifolgende Zeichnung. Das Thermometer war von Goetze in Leipzig aus Jenaer Glas angefertigt, hat eine Scala von fünf Graden (Ziffern willkürlich), zu $^1/_{100}$° getheilt und ist am oberen Ende mit einem Quecksilberreservoir versehen. Das Thermometer

---

[1] Schotten, Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. 10, S. 182.

steckt durch einen luftdicht schliessenden, elastischen Gummikork in dem im Inneren die Lösung enthaltenden Gefässe *G*. An dem Korkring *R* wird der Mantel *M* befestigt. Statt eines Glas- oder Platinrührers wird die Lösung durch rotirende Drehbewegungen am Knopfe des Thermometers, *K*, in Bewegung gesetzt. Durch den elastischen Kork wird die Bewegung am Knopfe der Quecksilberkugel mitgetheilt und dadurch noch der Vortheil erreicht, dass bei hygroskopischen Lösungsmitteln, wie z. B. Eisessig, der Verschluss ein luftdichter ist. Diese Vorrichtung hat gegenüber dem kleinen Eykmann'schen[1] Apparate den Vortheil, dass ein Thermometer mit feiner Eintheilung benutzt wird, und dass Lösungen von 10—50 *g*, je nach der Grösse des inneren Gefässes *G*, durch die gleichmässige rotirende Bewegung (bei vollständig luftdichtem Verschlusse) sehr innig gemischt werden. In meinen Versuchen hatte das innere Gefäss ein Lumen von 2—2·5 *cm*, eine Länge von 13—15 *cm* und eine Wanddicke von 0·8—1 *mm*.

Fig. 1.

K a R G M

Latschinoff[2] fand, dass die Cholalsäure in Phenol gelöst, sich damit zu cholalsaurem Phenolat verbindet, welches durch Zusatz von Benzol in schönen Krystallen gefällt wird. Die Krystalle, mit Benzol ausgewaschen, verändern sich nicht an der Luft. Latschinoff fand darin 71·55% C und 9·43% H. Beim Erwärmen auf 120° verlieren die Krystalle Phenol. In drei Bestimmungen betrug der Verlust 16·44%, 16·64% und 16·60%. Die Strecker'sche Formel des cholalsauren Phenolats $= C_{24}H_{40}O_5, C_6H_6O$ verlangt einen Verlust von 18·72% Phenol, die Latschinoff'sche Formel $= C_{25}H_{42}O_5, C_6H_6O$ einen Verlust von 18·21%. Sowohl die Zahlen der von Latschinoff mitgetheilten Elementaranalyse, sowie auch der Phenolverlust stimmen weder mit der Strecker'schen, noch mit der Formel von Latschinoff gut überein. Die

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie, II, 12, 1888.

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 20, IV, 1887, S. 3278.

Differenz in den theoretisch für die eine wie für die andere berechneten Werthe, von C, H und Phenol ist jedoch nur gering. Ohne auf die Streitfrage einzugehen, ob die Strecker'sche Schreibweise oder die von Latschinoff vorgeschlagene die richtige sei, ist es doch am Platze, die Möglichkeit hervorzuheben, dass nicht Alles von der Cholalsäure in Phenolat verwandelt wurde. Latschinoff fand beim Verdunsten des Phenols einen durchschnittlichen Gewichtsverlust von 16·56%. Nimmt man nun an, dass ein Molekül Phenol von einem Molekül der Säure gebunden wird, und dass das von Latschinoff gefundene Deficit an Phenol sich nach der geäusserten Vermuthung erklären lässt, so enthielten 100 Gewichtstheile eines vermeintlichen Phenolats in Wirklichkeit nur 88·46% des Phenolats und 11·54% der nicht an Phenol gebundenen Säure (nach der Strecker'schen Formel gerechnet), nach der Schreibweise von Latschinoff 90·93% des Phenolats und 9·07% der freien Säure. Unter dieser Annahme würden die von Latschinoff gefundenen Zahlen für C und H auch mit den für die Strecker'sche Formel berechneten übereinstimmen. Dass die Übereinstimmung der auf diese Weise berechneten Werthe von C und H weniger gut ist für die von Latschinoff erhaltenen Zahlen nach dem Verjagen des Phenols, dürfte nicht befremden, da man die zurückbleibende Säure erst wieder aus Alkohol umkrystallisiren sollte, bevor sie zur Analyse verwendet wird.

Zu den Moleculargewichtsbestimmungen benutzte ich die durch Trocknen des Alkoholats bis zur Gewichtsconstanz gewonnene freie Säure. Die freie Säure, welche durch Fällung des Natronsalzes mit HCl gewonnen wird, hält hartnäckig, wie schon eingangs erwähnt, H_2O zurück, hat nicht einen constanten Schmelzpunkt und bräunt sich ein wenig beim langen Trocknen bei 120—130°. Aus diesen Gründen habe ich es vorgezogen, mit der aus dem Alkoholat durch Trocknen gewonnenen Säure zu arbeiten, trotzdem dass die mitgetheilte Elementaranalyse der durch Fällung gewonnenen Säure sehr gut mit der gebräuchlichen Formel übereinstimmt.

Folgende Tabelle veranschaulicht die mit verschiedenen Concentrationen der Lösung gewonnenen Zahlen, wo Phenol als Lösungsmittel angewendet wurde. Das Phenol schmolz bei

41·8° und wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik als reines synthetisches Phenol bezogen. Da sich das Phenol mit der Cholalsäure verbindet, muss die eingangs gegebene Formel $M = \frac{T.P.100}{D.L}$ in $M = \frac{T.P+l.100}{D.L-l}$ verwandelt werden, worin l das Gewicht des von P gebundenen Phenols bezeichnet.

Für cholalsaures Phenolat, $C_{24}H_{40}O_5$, C_6H_6O, berechnet sich M auf 502. Werden nur 88·46% der Säure, als in Phenolat verwandelt, angenommen und der Rest von 11·54% der Cholalsäure als einfach gelöst, so würde der durchschnittliche Werth von M gleich 491·15 sein.

Tabelle I.

D	*P*	*L*	*M*, gefunden	Procentgehalt der Lösung	Anzahl der Moleküle Cholalsäure auf 1000 Moleküle Phenol
0·166	0·1300	18·46	396	0·7	1·6
0·278	0·2165	16·24	449	1·2	2·3
{ 0·296	0·2085	13·15	495	1·4	3·8[1] }
{ 0·336	0·2405	13·15	509	1·7	4·2 }
0·484	0·3778	16·90	483	2·18	5·2
0·84	0·715	16·10	494	4·19	10·2
1·410	1·251	17·55	472	6·55	16
1·454	1·344	17·83	493	7	17·3

Tabelle II.

Cholalsäure in Eisessig, $C_{24}H_{40}O_5$, $M = 408$.

D	*P*	*L*	*M*	Procentgehalt der Lösung	Anzahl der Moleküle Cholalsäure auf 1000 Moleküle Phenol
0·55	0·8265	14·88	396	5·26	8
{ 0·56	0·8832	16·5	372	5	7·7 }
{ 0·27	0·4472	16·5	391	2·63	4 }

[1] Die eingeklammerten Werthe beziehen sich auf den gleichen Versuch, in welchem durch weiteren Zusatz von Substanz zu gleicher Lösung eine zweite Bestimmung ausgeführt wurde.

Das von mir verwendete Cholesterin wurde früher im hiesigen Laboratorium aus menschlichen Gallensteinen erhalten und die Reinheit des Präparates durch die Elementaranalyse festgestellt. Ich habe das Präparat vor dem Gebrauche noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Für Cholesterin eignet sich Eisessig als Lösungsmittel nicht, da schon eine geringe Menge Cholesterin, in Eisessig in der Hitze gelöst, noch bevor die Lösung erkaltet ist, zu einem Krystallbrei des essigsauren Cholesterins, $C_{26}H_{44}O$, $C_2H_4O_2$, erstarrt. Ich habe die Bestimmungen daher nur in Phenol ausgeführt, worin das Cholesterin leicht löslich ist.

Tabelle III.

Cholesterin in Phenol, $C_{26}H_{43}OH$, $M = 372$.

D	*P*	*L*	*M*	Procent-gehalt der Lösung	Anzahl der Moleküle Cholesterin in 1000 Molekülen Phenol
0·17	0·2558	33·33	343	0·76	2
{0·37	0·3178	16·5	395·7	1·8	4·4}
{0·52	0·4181	16·5	370	2·47	5·8}
{0·37	0·3402	16·18	432	2	5·5}
{0·26	0·228	16·18	412	1·38	3·5}
0·55	0·4644	16·25	394	2·78	7
0·642	0·6525	17·90	431	3·5	9
0·734	0·6944	16·95	433	3·93	12·5

Die Bestimmung des Moleculargewichtes des Bilirubins durch Nencki und Rotschy kann, wie schon eingangs hervorgehoben, wegen der Zersetzlichkeit und Schwerlöslichkeit desselben nicht als entscheidend für die eine oder die andere Formel angesehen werden. Bekanntlich erhielt Maly durch Reduction des Bilirubins mittelst Natriumamalgam das Hydrobilirubin, identisch mit dem von Jaffé aus Harn erhaltenen Urobilin. Die gut stimmenden Analysen Maly's entsprechen der Formel $C_{32}H_{40}N_4O_7$. Und gerade die Zusammensetzung des Hydrobi-

lirubins war für Maly eine Veranlassung, die Städeler'sche Formel des Bilirubins zu verdoppeln, da dann die Bildung des Reductionsproductes aus dem Bilirubin sich auf die einfachste Weise ergibt:

$$C_{32}H_{36}N_4O_6 + H_2 + H_2O = C_{32}H_{40}N_4O_7.$$

Nun hat Hydrobilirubin die gute Eigenschaft, sich sowohl in Eisessig, wie in Phenol leicht zu lösen, und es war von hohem Interesse, zu sehen, ob dieser Farbstoff, dessen aus der Elementaranalyse abgeleitete Formel nicht theilbar ist, dem Raoult'schen Gesetze folgen würde. Auf die Bitte von Prof. Nencki hatte Herr Prof. Maly die grosse Freundlichkeit, das Hydrobilirubin rein darzustellen und mir etwas über 1·5 *g* zu übersenden. Das Präparat war zuletzt in Ammoniak gelöst und mit HCl gefällt. Ich habe es vor dem Gebrauch über H_2SO_4 im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Nach einigen Vorversuchen über die Löslichkeit des Farbstoffes habe ich folgende Bestimmungen in Phenol ausgeführt.

Hydrobilirubin $C_{32}H_{40}N_4O_7$, $M = 592$.

D	*P*	*L*	*M*, gefunden	Procentgehalt der Lösung	Anzahl der Moleküle Hydrobilirubin auf 1000 Moleküle Phenol
0·20	0·212	16·77	480	1·2	2
0·42	0·4117	18·14	410	2·2	3·5
0·65	0·6208	13·26	550	4·4	7·4

Aus den mit Cholesterin und Cholalsäure erhaltenen Zahlen geht zunächst hervor, dass das Moleculargewicht dieser beiden Körper der einfachen Formel entspricht. Sodann zeigen meine Versuche, dass sehr verdünnte Lösungen in Phenol ganz abweichende Zahlen ergeben. So wurde für die Cholalsäure bei einer 0·7%igen Lösung und einer Depression von 0·166° $M = 395$ statt 502 gefunden. Erst eine einprocentige Lösung

ergab einen dem richtigen Moleculargewichte nahestehenden Werth. Noch auffallender ist dies bei Hydrobilirubin, wo selbst eine 2·2%ige Lösung und eine Depression von 0·42° eine viel zu niedrige Zahl ergab. Erst als ich fast gesättigte Lösungen des Farbstoffes in Phenol anwendete, erhielt ich der Formel $C_{32}H_{40}N_4O_7$ naheliegende Zahlen. Nencki und Rotschy haben allerdings ebenfalls fast gesättigte Lösungen des Bilirubins in Phenol angewendet und dabei für diesen Farbstoff Werthe erhalten, welche ziemlich der einfachen Formel entsprechen. Doch ist eben die Löslichkeit des Bilirubins in Phenol mehr wie zwölfmal geringer und es bleibt eine offene Frage, ob solche verdünnte Lösungen in Phenol dem Raoult'schen Gesetze folgen. Ein weiterer Unterschied zwischen der Cholalsäure und dem Cholesterin besteht darin, dass, während das letztere bei wachsender Concentration höhere Zahlen für das Moleculargewicht ergibt, die Cholalsäure selbst bei einer Concentration von 15 bis 20 Molekülen auf 1000 Moleküle Phenol und dementsprechend einer Depression von 0·8—2° stets um ein Geringes kleinere Zahlen, als wie das theoretisch berechnete Moleculargewicht ergibt.

So wichtig und einfach die Raoult'sche Methode zur Bestimmung des Moleculargewichtes selbst complicirt zusammengesetzter, nicht flüchtiger Substanzen ist, so kann sie doch nur verwendet werden um zu entscheiden, ob die aus der Elementaranalyse hervorgehende einfachste Formel oder ein Multiplum desselben dem wahren Moleculargewichte der betreffenden Verbindung entspricht. Bei Substanzen von hohem molecularem Gewichte, wo plus oder minus H_2, CH_2 oder H_2O nur wenig die procentische Zusammensetzung beeinflusst, wird man durch die Raoult'sche Methode wegen der weiten Fehlergrenzen keine definitive Aufklärung erhalten, wie dies übrigens auch schon von anderen Experimentatoren hervorgehoben worden ist. So hat z. B. Latschinoff, wie schon erwähnt, die Formel $C_{25}H_{42}O_5$ für die Cholalsäure statt der von Strecker ermittelten und auch von anderen Chemikern, die die Gallensäuren untersuchten, adoptirten Formel $C_{24}H_{40}O_5$, aufgestellt. Die von mir erhaltenen Zahlen, sowohl in Eisessig wie in Phenol, stehen näher der Strecker-schen Formel. Es wäre jedoch unzulässig, einzig auf Grund

dieser Bestimmungen die Latschinoff'sche Formel zu verwerfen. Die Raoult'sche Methode wird in der Zukunft immer mehr angewendet. Es ist jedoch nöthig, sich dabei nicht auf ein einziges Lösungsmittel zu beschränken, sondern womöglich mehrere zu verwenden. Man muss sich auch stets vergegenwärtigen, dass der Raoult'sche Werth T bei einem und demselben Lösungsmittel für verschiedene Körperklassen nicht immer denselben Werth hat und dass die Concentration der Lösungen stets berücksichtigt werden muss.

Der Werth T, d. h. die „moleculare Depression", kann, wie van t'Hoff gezeigt hat, aus der latenten Schmelzwärme und der absoluten Schmelztemperatur abgeleitet werden. Will man für eine Klasse von Verbindungen den Werth T empirisch bestimmen, so verfährt man am besten nach den Angaben von Raoult, indem man sich eine Curve anlegt, auf deren Abscissen die Depressionen, auf deren Ordinaten die Werthe für den Erniedrigungscoëfficienten — den Werth A in der Raoult'schen Formel — aufgetragen werden.

VII. SITZUNG VOM 13. MÄRZ 1890.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft VIII—X (October—December 1889) des 98. Bandes, Abtheilung I der Sitzungsberichte, ferner das Heft I (Jänner 1890) des 11. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Die fürstl. Liechtenstein'sche Hofkanzlei in Wien macht mit Zuschrift vom 3. März l. J. die Mittheilung, dass Seine Durchlaucht der regierende Fürst Johann von und zu Liechtenstein, Ehrenmitglied der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, zur Förderung der wissenschaftlichen Durchforschung Kleinasiens für die nächsten sechs Jahre von diesem Jahre angefangen einen Beitrag von jährlich fünftausend Gulden ö. W. zu widmen und der kaiserlichen Akademie zur Verfügung zu stellen beabsichtigt, wobei Seine Durchlaucht dem besonderen Wunsche Ausdruck gibt, dass diese Widmung den österreichischerseits bereits mit glücklichem Erfolge begonnenen archäologischen Forschungen in Kleinasien zugewendet werden möge.

Das c. M. Herr Hofrath A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien: „Zur Analyse der Harze und Balsame", von Max Bamberger.

Herr Dr. Josef Schaffer, Privatdocent und Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht

eine Abhandlung: „Über das Verhalten fossiler Zähne im polarisirten Lichte.“

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Voyage of H. M. S. Challenger 1873—1876. Reports on the results. Published by Order of Her Majesty's Gouvernment. Physics and Chemistry. Vol. II. — Zoology. Vol. XXXII. London, 1889; 4°.

Über Schmidt's Verfahren zur Umwandlung von Ölsäure in feste Fettsäuren

von

Rudolf Benedikt.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 6. März 1890.)

Die Kerzenfabriken verarbeiten feste Fette — in Europa namentlich Rinder- und Hammeltalg und Palmöl — auf Stearin, welches eine Mischung von Stearinsäure und Palmitinsäure darstellt, wobei die flüssige Ölsäure als minderwertiges Nebenproduct abfällt. Es ist seit längerer Zeit bekannt, dass die Ausbeute an Stearin grösser wird, wenn man die Fette mit concentrirter Schwefelsäure statt mit Kalk oder hochgespanntem Wasserdampf verseift, indem dann ein Theil der Ölsäure in eine feste Fettsäure verwandelt wird, und zwar, wie ich vor Kurzem nachgewiesen habe,[1] in die von A. Saytzeff[2] entdeckte Isoölsäure. Die Mehrausbeute an festen Fettsäuren beläuft sich nach Versuchen von Stas auf 15—17%. In guter Übereinstimmung damit habe ich aus einem in einer renommirten Fabrik mittelst Schwefelsäureverseifung bereiteten Kerzenmaterial 15·5% Isoölsäure aufgefunden.

Dieses Verfahren hat jedoch einerseits die Kalkverseifung nur zum Theil verdrängen können, weil dieselbe bei der Verarbeitung reinerer Fette immer noch gewisse Vortheile bietet anderseits liefert es doch noch 20—30% Ölsäure.

Die Bestrebungen, Ölsäure technisch in feste Fettsäuren überzuführen, haben bisher noch keinen durchschlagenden Erfolg

[1] Monatshefte für Chemie, 9, 518.

[2] Journ. f. prakt. Chemie, [2] 37, 269.

gehabt. Man hat die Umwandlung in Elaïdinsäure, Palmitinsäure und in Stearinsäure versucht.

Die Einwirkung von salpetriger Säure ist nur bei frischer Ölsäure einigermassen regelmässig, auch ist Elaïdinsäure ein schlechtes Kerzenmaterial.

Die Umwandlung in Palmitinsäure durch Schmelzen mit Ätzalkalien nach Varrentrapp ist wohl wiederholt im Grossen versucht worden, scheint sich aber nicht als ökonomisch erwiesen zu haben.

Über das Verfahren von P. de Wilde und A. Reychler,[1] welche die Ölsäure durch Erhitzen mit wenig Jod, Brom oder Chlor in Stearinsäure überführen, liegen noch keine Erfahrungen vor.

Herr Max v. Schmidt hat nun eine neue Methode zur Erzeugung von festen Fettsäuren aus Ölsäure gefunden und mir bereitwilligst gestattet, die Reactionen, welche derselben zu Grunde liegen, im Laboratorium zu studiren, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

Nach seinen Angaben werden 10 Theile Ölsäure mit 1 Theil Chlorzink auf 180° C. erhitzt, dann mehrmals mit verdünnter Salzsäure, endlich mit reinem Wasser ausgekocht, vollständig vom Wasser getrennt, und sodann, geradeso wie dies mit den nach dem Schwefelsäure-Verseifungsverfahren gewonnenen Fettsäuren geschehen muss, mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Das Destillat wird nach dem Erkalten durch Abpressen mit Kalt- und Warmpressen in Kerzenmaterial und Ölsäure getrennt.

Die Ölsäure, welche ich zu den in Folgendem beschriebenen Versuchen verwendete, war in der Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt aus Rindertalg mit Ausschluss von vegetabilischen Fetten, welche stets Linolsäure enthalten,[2] bereitet worden und erwies sich bei der Prüfung als frei von festen Fettsäuren, indem sie die richtige Jodzahl zeigte und ein in Äther vollständig lösliches Bleisalz gab.

Je 500 *g* Ölsäure und 50 *g* Chlorzink wurden in einer Glasflasche im Ölbade unter Anwendung eines in das letztere eingetauchten Reichert'schen Thermoregulators erhitzt. Die Temperatur soll möglichst genau bei 185° gehalten werden, steigt sie

[1] Bull. soc. chim., [3], 1, 295.

[2] Benedikt und Hazura, Monatshefte für Chemie, 10, 353.

über 195°, so erhält man kein festes Product. Die Reaction beginnt bei etwa 180° und gibt sich durch ein schwaches Schäumen kund, welches von entweichendem Wasserdampf herrührt. Man beschleunigt den Process durch Umrühren mit einem Glasstabe. Das am Boden liegende Chlorzink ist, wie man mit dem Glasstabe leicht fühlen kann, bald aufgelöst. Von Zeit zu Zeit nimmt man einen Tropfen der Flüssigkeit heraus, kocht ihn in einem Proberöhrchen mit verdünnter Salzsäure und kühlt dann in fliessendem Wasser ab. Wenn der aufschwimmende Öltropfen erstarrt, ist die Reaction beendet.

Der Inhalt der Flasche wird noch heiss auf verdünnte Salzsäure gegossen, und damit mittelst einströmenden Wasserdampfes gekocht. Man wiederholt diese Operation so oft, bis der saure Auszug nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Schwefelammonium nicht mehr getrübt wird, und wäscht das Product schliesslich mit Wasser.

Die Destillation wurde in gewöhnlichen Destillirkolben bei auf 120—150 *mm* vermindertem Luftdruck vorgenommen, da zur Destillation mit überhitztem Wasserdampf keine gut regulirbare Vorrichtung zur Verfügung stand und eine solche auch im Kleinen schwer ausführbar ist. Eine weitere Druckverminderung ist nicht statthaft, da der Kolbeninhalt sonst sehr stark schäumt und in die Vorlage übersteigt. Das Destillat ist weiss mit gelblichem Stich. Es lässt sich durch Aufstreichen auf Thonplatten leicht von den flüssigen Antheilen befreien und erscheint nach dem Zusammenschmelzen als rein weisse, grosskrystallinische Masse.

Zur Untersuchung gelangten:

1. Das von Chlorzink befreite, noch nicht destillirte Product.

2. Das Rohdestillat, welches noch die flüssigen Antheile enthält.

3. Der feste Theil des Destillates, das eigentliche Kerzenmaterial.

1. Untersuchung des Fettgemenges vor der Destillation.

Wo, wie in dem vorliegenden Falle, ein complicirtes Gemisch von Fettkörpern zur Untersuchung vorliegt, erweisen sich alle bekannten Trennungsmethoden meist als gänzlich unzulänglich. Dagegen erhält man durch die sogenannten „quantita-

tiven Reactionen"[1] leicht raschen und sicheren Aufschluss über die Natur, und was besonders werthvoll ist, über das quantitative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile.

Die Untersuchung ergab folgende Zahlen:

Säurezahl	124·9
Verseifungszahl	179·7
Ätherzahl	54·8
Constante Säurezahl	125·7
Constante Verseifungszahl	180·8
Constante Ätherzahl	55·1
Acetylsäurezahl[2]	114·9
Acetylverseifungszahl[2]	201·0
Acetylzahl[2]	86·1
Jodzahl	36·0

Aus diesen Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die Säurezahl ist gegenüber der Ölsäure mit der Säurezahl 198·9 bedeutend erniedrigt. Somit muss ein Theil der Ölsäure entweder polymerisirt oder in Anhydride verwandelt worden sein.

Das Auftreten einer Ätherzahl, welche sich aus der Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl ergibt, deutet auf die Gegenwart verseifbarer Anhydride.

Aber auch die Verseifungszahl ist mit 179·7 immer noch für ein Gemisch von Fettsäuren, welche auf eine Carboxylgruppe nicht mehr als 18 Kohlenstoffatome enthalten, mit Anhydriden derselben Ordnung noch zu niedrig. Es muss demnach Polymerisation oder die Bildung von unverseifbaren Anhydriden eingetreten sein.

Zur Ermittlung eines Gehaltes an unverseifbaren Anhydriden wurden 100 *g* des Fettgemisches in Weingeist gelöst, mit 40 *g* in wenig Wasser gelöstem Ätznatron versetzt und gekocht.

Zur Extraction unverseifter Antheile aus Seifenlösungen ist Äther wenig geeignet, weil sich die Schichten nach dem Schütteln schwer trennen. Man schüttelt daher die alkoholische Flüssig-

[1] Benedikt: Analyse der Fette.

[2] Benedikt und Ulzer, Monatshefte für Chemie, 8, 41.

keit am besten mit Petroleumäther und setzt, falls sich die Flüssigkeiten mit einander mischen, nachträglich noch etwas Wasser zu, worauf die Trennung rasch und scharf erfolgt. Die Seifenlösung wurde in dieser Weise dreimal extrahirt, die Auszüge mit Wasser gewaschen, abdestillirt, der Rückstand unter wiederholtem Zusatz von etwas Alkohol erst auf dem Wasserbade und dann bei 105° getrocknet. Sein Gewicht betrug 8 *g*, entsprechend 8%.

Dieses Anhydrid wird durch alkoholische Kalilauge erst bei 150° verseift. Es stellt eine zähe Flüssigkeit von gelber Farbe dar und ist unlöslich in Alkohol. Es addirt kein Jod und zeigt weder eine Säure- noch eine Verseifungszahl.

Constante Säure-, Verseifungs- und Ätherzahl. Diese Zahlen wurden in der Weise ermittelt, dass 20 *g* des Fettes mit alkoholischer Kalilauge verseift und dann durch Verdünnen mit Wasser, Zusatz von Salzsäure und Kochen bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols wieder abgeschieden wurden. Das geschmolzene Fett wurde abgehoben und filtrirt.

Die nach dem gewöhnlichen Verfahren neuerlich ermittelten Zahlen, sind die „constanten“ Säure-, Verseifungs- und Ätherzahlen. Es handelt sich bei dieser Bestimmung wesentlich nur um die constante Ätherzahl, welche sich aus der Differenz zwischen Verseifungs- und Säurezahl ergibt.

Die constante Ätherzahl deutet mit Bestimmtheit auf die Gegenwart solcher Anhydride, welche durch Alkalien zwar in die Alkalisalze der entsprechenden Säuren übergeführt werden, sich aber sofort wieder zurückbilden, wenn diese Salze durch Säuren zerlegt werden.

Zur Isolirung dieses leicht verseifbaren Anhydrides wurde die stark alkalische, weingeistige Seifenlösung benützt, aus welcher mit Petroleumäther das unverseifbare flüssige Anhydrid extrahirt worden war. Die Flüssigkeit wurde mit heissem Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols eingedampft.

Die aufschwimmende Fettschichte, welche 100 *g* des ursprünglichen Productes entsprach, wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und musste nun auf das Genaueste mit Natronlauge neutralisirt werden, da schon der geringste Überschuss einen

Theil des Anhydrides verseift und damit der nachfolgenden Extraction entzogen hätte. Zu diesem Zwecke wurde die ganze Substanz in 500 cm^3 Alkohol gelöst, davon 50 cm^3 abgemessen, mit Phenolphtalëin versetzt und mittelst einer Burette mit einer verdünnten, nicht titrirten Natronlauge tropfenweise bis zur beginnenden Rothfärbung versetzt, wozu 39·4 cm^3 nothwendig waren. Demnach mussten die restlichen 450 cm^3 Fettlösung $9 \times 39 \cdot 4 = 354 \cdot 6$ cm^3 Natronlauge erfordern. Die Lösung konnte daher unter Umschwenken sofort mit 340 cm^3 Natronlauge versetzt werden und wurde dann vorsichtig zu Ende titrirt. Durch Extraction mit Petroleumäther wurden nun 28 *g* einer weissen krystallinischen Masse erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gekrümmte Nadeln bildete und bei 51·2° schmolz. Das Product zeigt keine Jodzahl und keine Säurezahl, die Verseifungszahl wurde zu 199 gefunden. Dasselbe ist offenbar mit dem von Geitel[1] entdeckten Lacton der γ-Oxystearinsäure, dem Stearolacton identisch. Damit stimmt auch das Ergebniss der Elementaranalyse überein:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$
C	76·41	76 60
H	12·05	12·05
O	—	11·35
		100·00

Die quantitative Zusammensetzung des nicht destillirten Einwirkungsproductes von Chlorzink auf Ölsäure kann nun in folgender Weise berechnet werden.

Die constante Ätherzahl ist gleich der gewöhnlichen Ätherzahl, folglich sind keine bleibend verseifbaren Anhydride vorhanden.

Die constante Ätherzahl ist 55·1. Reines Stearolacton hat die Ätherzahl 198·9, folglich enthält die Substanz 55100 : 1989 = 27·7 oder rund 28% Stearolacton, was mit der directen Bestimmung vollständig übereinstimmt.

---

[1] Journ. f. prakt. Chemie, [2], 37, 84.

Aus der **Jodzahl** findet man den Gehalt an Olsäure, respective an Ölsäure und Isoölsäure zusammen. Da reine Ölsäuren 90·07% Jod addiren, entspricht die Jodzahl 36 einem Gehalte von 40% Ölsäuren.

Die **Acetylzahl** wird aus der Differenz der Acetylverseifungszahl und Acetylsäurezahl gebildet, sie beträgt, wie oben ersichtlich, 86·1. Davon ist die constante Verseifungszahl in Abzug zu bringen.

Acetylzahl	86·1
Constante Verseifungszahl	55·1
Reine Acetylzahl	31·0

Die **reine Acetylzahl** entspricht dem Gehalte an gewöhnlicher Oxystearinsäure.

Den Gehalt der nicht acetylirten Fettmasse an Oxystearinsäure findet man durch folgende Überlegung:

Es sei:

ξ der Procentgehalt der nicht acetylirten Fettmasse an durch Acetyl ersetzbaren Wasserstoff,

X deren Procentgehalt an einer Oxysäure vom Molekulargewicht M,

c die reine Acetylzahl,

b diejenige Menge Wasserstoff, welche dem in Procenten ausgedrückten Acetylgehalt in der acetylirten Probe äquivalent ist.

Aus 100 Theilen der nicht acetylirten Substanz entstehen $100+42\xi$ Theile acetylirter Substanz, da Acetyl C_2H_3O das Äquivalent 43 hat und somit die Gewichtsvermehrung für jedes Procent Wasserstoff $43-1=42$ beträgt.

Daraus folgt

$$\xi : b = 100+42\xi : 100$$

$$\xi = \frac{100b}{100-42b} \tag{1}$$

Da die Acetylzahl die zur Abspaltung des Essigsäurerestes nothwendige Menge Kalihydrat in Zehntelprocenten angibt, so ist die dem Acetyl entsprechende Wasserstoffmenge

$$b = \frac{c}{10} : 56\cdot 1 = \frac{c}{561} \cdot$$

Ferner ist

$$X = \xi M \text{ und } \xi = \frac{X}{M}.$$

Setzt man diese Werthe in Formel 1) ein, so erhält man

$$X = \frac{100cM}{56100-42c} \qquad 2)$$

Das Molekulargewicht der Oxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_3$ ist 300, c wurde durch den Versuch zu 31·0 gefunden. Folglich ist der Gehalt an Oxystearinsäure

$$X = \frac{100 \times 31 \times 300}{56100-42 \times 31} = 16 \cdot 97\%.$$

Somit hat das nicht destillirte Fett näherungsweise folgende Zusammensetzung:

Flüssiges Anhydrid	8%
Stearolacton	28
Oxystearinsäure	17
Ölsäure	40
Gesättigte Fettsäuren...........	7
Summe ...	100%

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, ist der Gehalt an „gesättigten Fettsäuren“ aus der Differenz ermittelt worden, doch lässt sich die angegebene Zahl noch vermittelst der direct ermittelten Säurezahl auf ihre Richtigkeit prüfen.

Säurezahl der Fettmasse	124·9
40% Ölsäure bedingen eine Säurezahl	79·6
17% Oxystearinsäure bedingen eine Säurezahl	31·8
Rest......	13·5

Es sind somit neben Ölsäure und Oxystearinsäure noch andere Fettsäuren vorhanden, zu deren Absättigung 13·5‰ der Fettmasse an Kalihydrat verbraucht werden.

Die Säurezahl dieser Fettsäuren im isolirten Zustande ergibt sich aus der Proportion

$$7 : 13 \cdot 5 = 100 : S$$

und somit

$$S = 193.$$

Dieselbe fällt nahezu mit der Säurezahl der Ölsäure 198·9 zusammen, doch ist die Bestimmung natürlich nicht genau, da die Menge dieser gesättigten Fettsäuren nur aus der Differenz erschlossen ist.

Ein weiteres gewichtiges Argument für die Annahme, dass sich gesättigte Fettsäuren in dem analysirten Gemisch befinden, bietet das Verhalten von Ölsäure gegen Chlorzink bei Temperaturen, welche 195° übersteigen.

Eine durch zwei Stunden auf 200° erhitzte, nachher mit Salzsäure ausgekochte Mischung von Ölsäure mit 10% Chlorzink war dickflüssig und in Alkohol nur theilweise löslich. Sie zeigte folgende Constanten:

Säurezahl	113
Verseifungszahl	142
Acetylverseifungszahl	140
Jodzahl	22

Aus dem Umstande, dass die Verseifungs- und die Acetylverseifungszahlen gleich gross sind, ergibt sich die Abwesenheit von Oxystearinsäure, welche bei der Steigerung der Temperatur von 185 auf 200° wohl zum grössten Theil in ihr unverseifbares Anhydrid übergeführt wurde, wodurch sich der Gehalt des Productes an demselben von 8 auf 21% erhob.

Ein directer Versuch mit reiner Oxystearinsäure, welche mir seinerzeit von Herrn Leopold Mayer zur Verfügung gestellt worden war, hat in der That gezeigt, dass sich dieselbe beim Erhitzen mit Chlorzink auf 200° in eine zähe, in Kalilauge unlösliche Flüssigkeit verwandelt.

Der Ölsäuregehalt ist, wie sich aus der Jodzahl 22 ergibt, von 40 auf 24% gesunken.

Die Betrachtung der Säurezahl ergibt Folgendes:

Säurezahl	113
Säurezahl entsprechend 24% Ölsäure	48
Differenz	65

In einem Gramm der Substanz müssen also noch so viel andere Säuren enthalten sein, dass deren Menge im Stande ist, 65 *mg* Kalihydrat abzusättigen. Diese Differenz ist eine so grosse, dass sie unmöglich auf Versuchsfehler zurückgeführt werden kann, und da die Analyse die Abwesenheit von Oxyfettsäuren ergab, kann dieser Rest nur aus gesättigten, nicht hydroxylhaltigen Säuren bestehen. Dieselben sind sämmtlich, oder doch zum grössten Theile flüssig und liefern auch kein festes Destillat, sind also vorläufig für die Technik unbrauchbar.

2. Untersuchung des Rohdestillates.

Die unter vermindertem Druck destillirte Masse gab nach dem Waschen mit Wasser folgende Zahlen:

Säurezahl	126·3
Verseifungszahl	188·1
Ätherzahl	61·8
Acetylsäurezahl	127·0
Acetylverseifungszahl	189·0
Acetylzahl	62·0
Jodzahl	47·1
Unverseifbares	13·6%

Die Menge des unverseifbaren Antheiles wurde einerseits direct durch Extraction der alkoholischen Seifenlösung mit Petroleumäther und Wägen des Rückstandes, anderseits aus der Differenz bestimmt, indem die extrahirte Seife mit Salzsäure zerlegt und das abgeschiedene Fett wieder gewogen wurde.

Der unverseifbare Antheil bildet ein leicht bewegliches, hellgelbes Öl, welches nicht mehr aus Anhydriden, sondern, wie die Elementaranalyse lehrt, aus Kohlenwasserstoffen besteht, denen geringe Mengen sauerstoffhältiger Körper beigemischt sind. ($C = 84·10$, $H = 13·70$, $O = 2·20$).

Die Jodzahl des Unverseifbaren ist 74·1.

Die Zusammensetzung des Rohdestillates ergibt sich aus den oben angeführten Zahlen, wie folgt:

Der Ätherzahl 61·8 entsprechen 31% Stearolacton.

Da die Ätherzahl gleich ist der Acetylzahl, ist keine Oxystearinsäure vorhanden.

An der **Jodzahl** participiren die Ölsäuren und das **Unverseifbare.**

13·6% Unverseifbares mit der Jodzahl 74·1 absorbiren 8·1% Jod.

Somit bleiben für die Ölsäuren 47·1—8·1 = 39·0% Jod. Der Gehalt an Ölsäure und Isoölsäure beträgt demnach 43·3%.

Die Zusammensetzung des Rohdestillates ist demnach:

Unverseifbares	13·6%
Ölsäure und Isoölsäure........	43·3
Stearolacton	31·0
Gesättigte Fettsäuren.........	12·1
	100·0%

Auch hier ist die Anwesenheit gesättigter Fettsäuren durch die Säurezahl angezeigt, da dieselbe weit höher ist (126·3), als der ermittelten Ölsäuremenge (43·3%, beziehungsweise Säurezahl 86) entspricht.

Die wesentlichsten, durch die Destillation bedingten Veränderungen sind somit einerseits der Zerfall des flüssigen Oxystearinsäureanhydrides, anderseits die Umwandlung der gewöhnlichen Oxystearinsäure in Isoölsäure und Ölsäure.[1]

Die **Isoölsäure** aus dem Fettgemische in reinem Zustande zu isoliren ist mir bisher nicht gelungen. Die von **Saytzeff** angewandte Methode, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der Zinksalze in Alkohol beruht, gab in diesem Fall ganz unbefriedigende Resultate. Es konnte dabei zwar in einzelnen Fractionen eine Anreicherung von Isoölsäure bis auf 70% constatirt werden, eine vollständige Trennung wurde jedoch nicht erzielt.

3. Untersuchung des festen Antheiles des Destillates (Kerzenmasse).

In der Praxis wird das Rohdestillat durch kaltes und warmes Abpressen von den flüssigen Antheilen befreit, im Laboratorium wurde diese Trennung durch Aufstreichen auf poröse Platten bewirkt.

---

[1] Saytzeff, Journ. für prakt. Chemie, [2]. 37, 269.

Der vollkommen trockene Rückstand erstarrt nach dem Zusammenschmelzen zu einer ganz harten, krystallinischen Masse, welche auf Papier keinen Fettfleck macht und höchstens noch Spuren von flüssiger Ölsäure enthalten kann. Ihr Schmelzpunkt liegt meist bei 41—42°.

Die Untersuchung ergab:

Säurezahl	53·3
Verseifungszahl	204·3
Ätherzahl	151·0
Acetylverseifungszahl	205·0
Jodzahl	14·0

Daraus berechnet sich nach den früher aufgestellten Grundsätzen die Zusammensetzung des Kerzenmateriales:

Stearolacton	75·8%
Isoölsäure	15·7
Gesättigte Fettsäuren	8·5
	100·0%

Und weiter:

Säurezahl der Kerzenmasse	53·3
Säurezahl von 15·7% Isoölsäure	31·2
Säurezahl von 8·5% Fettsäuren	22·1

Da 8·5% der gesättigten Fettsäuren 22·1 Säurezahl liefern, so käme diesen Fettsäuren im isolirten Zustande die Säurezahl 260 und nach der Formel

$$M = \frac{56 \cdot 1 \times 1000}{260}$$

das mittlere Molekulargewicht 216 zu, vorausgesetzt, dass dieselben nicht auch Dicarbonsäuren enthalten.

Das Max v. Schmidt'sche Verfahren liefert demnach ein zum grössten Theil aus Stearolacton und Isoölsäure bestehendes Kerzenmaterial. Die Einwirkung von Zinkchlorid auf

Ölsäure verläuft derjenigen von Schwefelsäure analog. Es bilden sich offenbar zwei isomere Chlorzinkadditionsproducte, gerade wie sich dort zwei Oleïnschwefelsäuren bilden. Dieselben zerfallen beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Oxystearinsäuren und Chlorzink. Dieselben Oxystearinsäuren hat Geitel aus dem Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Ölsäure erhalten. Die eine geht unter Wasseraustritt sofort in Stearolacton über, wesshalb sie nach Geitel als γ-Oxystearinsäure anzusehen ist.

Die Bildung einer solchen Säure verlangt aber, dass sich die doppelte Bindung in der Ölsäure am γ-Kohlenstoff befindet, wodurch Saytzeff's Ansicht, dass Ölsäure die Constitution

$$CH_3—(CH_2)_{13}—CH = CH—CH_2—COOH$$

habe, eine weitere Bestätigung findet.

Der zweiten Oxystearinsäure kommt dann die Formel einer β-Oxysäure zu.

β-Oxysäure geht, wie Saytzeff ebenfalls nachgewiesen hat, leicht in ein Anhydrid über, welches durch alkoholische Kalilauge erst bei 150° C. zerlegt wird. Es ist dies das in dem Einwirkungsproduct von Chlorzink auf Ölsäure enthaltene „unverseifbare Anhydrid".

Diese Oxystearinsäure liefert nach Saytzeff bei der Destillation Ölsäure und die feste Isoölsäure, woraus sich deren Vorkommen in der Kerzenmasse erklärt.

Die in dem nicht destillirten, namentlich in zu hoch erhitztem Producte auftretenden „gesättigten Fettsäuren" dürften Dicarbonsäuren mit ringförmiger Bindung eines Theiles ihrer Kohlenstoffatome sein, entstanden durch Aneinanderlagerung zweier Molecüle Ölsäure oder Oxystearinsäure. Sie erfordern noch ein eingehendes Studium.

Zur Analyse der Harze und Balsame

von

Max Bamberger.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Benedikt und Grüssner[1] haben einen einfachen Apparat zur Methoxylbestimmung nach Zeisel beschrieben, und denselben zur Untersuchung der ätherischen Öle und Harze empfohlen. Eine Reihe von Daten über die ätherischen Öle haben die Genannten bereits selbst veröffentlicht,[2] mir wurde die Untersuchung der Harze überlassen.

Die untersuchten Harze haben mir Herr Hofrath Vogl und Herr Professor v. Höhnel mit der grössten Bereitwilligkeit zur Verfügung gestellt. Die Resultate sind ebenso wie die der oben citirten Abhandlung auf Zehntelprocente Methyl bezogen, wobei der Gehalt an anderen durch Jodwasserstoffsäure abspaltbaren Radicalen (Äthyl, Benzyl etc.) durch die äquivalente Methylmenge ersetzt erscheint.

Die von mir erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle niedergelegt, wobei zu bemerken kommt, dass in nahezu der Hälfte der untersuchten Harze und Balsame keine Methoxylgruppe nachgewiesen werden konnte, und in der Tabelle durch das Zeichen 0 zum Ausdrucke gebracht wurde.

---

[1] Chemiker-Zeitung, 1889, 13, Nr. 53.

[2] Chemiker-Zeitung, 1889, 13, Nr. 67.

Nr.	Name der Harze oder Balsame	Methylzahl		Anmerkung
1.	Aloë hepatica	3·9		—
2.	Aloë lucida	0		—
3.	Ammoniacum	11		Persien
4.	Asa foetida	18		—
5.	Benzoëharz, Siam	28·5	30[1]	—
6.	Benzoëharz, Sumatra	16·5	16·2	—
7.	Benzoëharz Sumatra (Mandel)	13·3		—
8.	Bdellium	0		Afrika
9.	Canadabalsam	0		—
10.	Copaivabalsam	0		—
11.	Copal	0		Zanzibar
12.	Colophonium	0		—
13.	Dammar	0		—
14.	Drachenblut	33·8		Sundainsel
15.	Euphorbium	0		Afrika
16.	Elemi *(Icica Icicariba)*	0		—
17.	Fichtenharz *(Pinus Taeda)*	0		—
18.	Harz *(Pinus halepensis)*	0		Südösterreich
19.	Harz *(Pinus laricio)* Überwallungsharz	49·6	50·9	—
20.	Galbanum	3·7	4	—
21.	Gummigutt	0		Hinterindien
22.	Guajacharz	83·8	84	—
23.	Jalappenharz	0		—
24.	Kaurie dammara	7·1		—
25.	Ladanum	0		—
26.	Liquidambar	0		—
27.	Myrrhe	13·6	13·2	—
28.	Mastix	0		—
29.	Olibanum	5·3		Afrika
30.	Oppoponax	9·9		Kleinasien

[1] Die Zahlen der zweiten Columne sind Resultate von Controlbestimmungen.

Nr.	Name der Harze oder Balsame	Methylzahl	Anmerkung
31.	Perubalsam	14·4	—
32.	Storax calamitus	0	Kleinasien
33.	Scammonium	0	Smyrna
34.	Sandarac	0	Kleinasien
35.	Schellack	0	—
36.	Tacamahac	0	—
37.	Terpentin, venetianischer	0	—
38.	Tolubalsam	46·8	—
39.	Xantorrhoeaharz, gelbes	26·4	—
40.	Xantorrhoeaharz, rothes	32·7	—

Beispiele über die Anwendbarkeit dieser Methode zur Lösung analytischer Aufgaben gedenke ich demnächst an anderer Stelle zu geben.

Herrn Ehmann, der mich bei diesen Versuchen unterstützte, sage ich meinen besten Dank.

VIII. SITZUNG VOM 20. MÄRZ 1890.

Der Secretär legt das Autoren- und Sachregister zu Bd. X. der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht die erschienenen Fortsetzungen des Werkes: „Arbeiten aus dem zoologischen Institute der k. k. Universität in Wien und der zoologischen Station in Triest". Bd. VIII, Heft I. (1888) und Heft II und III (1889).

Ferner theilt Herr Hofrath Claus die Ergebnisse seiner Untersuchungen: „Über die Organisation der Cypriden" mit.

Das w. M. Herr Hofrath L. v. Barth überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium des k. und k. Militär-Sanitäts-Comités in Wien, von Oberarzt Dr. Ladislaus Niemiłowicz, unter dem Titel: „Glycerinbromal und Tribrompropionsäure."

Der Vorsitzende, Herr Hofrath Director J. Stefan, überreicht eine im k. k. physikalischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Arbeit von Dr. Gustav Jäger: „Über die Wärmeleitungsfähigkeit der Salzlösungen."

Glycerinbromal (Tribrompropionsäurealdehyd) und Tribrompropionsäure

von

Oberarzt Ph. et Med. Dr. **L. Niemiłowicz.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. und k. Militär-Sanitäts-Comité's in Wien.

In der Absicht, zu einer Methode der quantitativen Glycerinbestimmung zu gelangen, habe ich die bereits früher von mir[1] publicirte Bromirungsweise der Alkohole auf das Glycerin ausgedehnt und bin dabei zu folgenden Resultaten gekommen.

Wenn man Glycerin in der **fünfzigfachen Menge** concentrirter Schwefelsäure auflöst, die Mischung mit Brom (Bromwasserstoffsäure, spec. Gewicht 1·49) deutlich roth färbt und erwärmt, so erfolgt die Entfärbung des Gemenges bei 125°, womit die Dehydrattemperatur für Glycerin gegeben ist.

Um nun bei dieser Temperatur grössere Mengen des Glycerins verarbeiten zu können, empfiehlt es sich, dieselben Apparate zu verwenden und diejenigen Bedingungen einzuhalten, wie es in der angeführten Arbeit für Alkohole beschrieben wurde.

Sobald man unter fleissigem Umschwenken die Dehydrattemperatur erreicht und die Flüssigkeit sich grösstentheils entfärbt hat, entfernt man die Flamme und lässt in den Reactionskolben aus dem aufgesetzten Scheidetrichter so viel Bromwasserstoffsäure zufliessen, dass der Kolbeninhalt fortwährend eine hellrothe Farbe behält. Nöthigenfalls regulirt man die Reaction durch Erhitzung und durch rascheres oder langsameres Zufliessenlassen der Bromwasserstoffsäure.

---

[1] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., Bd. XCVIII, Abth. II, S. 1.

Man beobachtet dabei durch längere Zeit keine Ausscheidung. Dann erfolgt auf einmal eine Trübung, Tropfenbildung und Ausscheidung eines rothgefärbten Öles, welches den Boden des Gefässes bedeckt. Sobald sich die Trübung und die Öltropfen zeigen, erhitzt man wieder das Gemenge und trachtet die Temperatur bei ungefähr 125° zu erhalten. Dabei lässt man in dem Maasse, als sich die Flüssigkeit entfärbt, Bromwasserstoffsäure in kleinen Portionen zufliessen.

Bei Einhaltung dieser Bedingungen vermehrt sich das schwere Öl im Kolben so lange, bis etwas mehr als die Hälfte jener Menge von Bromwasserstoffsäure zugeflossen ist, welche nothwendig war, um die erste beginnende Trübung hervorzurufen. Von da an geht bei weiterem Zusatze von Bromwasserstoffsäure eine allmählige Entfärbung der Mischung vor sich, ohne dass gleichzeitig eine weitere Vermehrung des Öles zu bemerken wäre, und schliesslich tritt auch bei grossem Überschusse von Bromwasserstoffsäure bei der angegebenen Temperatur keine Veränderung auf.

Nach dem Auskühlen der Mischung entfernt man zuerst den grössten Theil der überstehenden Schwefelsäure durch einfaches Abgiessen und trennt in einem Scheidetrichter, ohne zu waschen, die letzten Reste der anhaftenden Flüssigkeit von dem schweren Öle. Wenn man dieses letztere Product mit Wasser in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche schüttelt, so bilden sich unter starker Erwärmung zahlreiche weisse Krystalle, die aber auf diesem Wege schwer rein darzustellen sind.

Die beste Methode zur Trennung der gebildeten Körper ist die Destillation mit Wasserdampf bei gewöhnlichem Druck und bei 100° unter Zusatz von wässeriger schwefeliger Säure.

In das Destillat gehen zwei Körper über, ein dritter bleibt in der Retorte zurück.

Die verhältnissmässige Menge dieser drei Körper hängt von zwei Momenten ab:

1. Von der Menge der zur Verwendung gelangenden Bromwasserstoffsäure;

2. von der Reactionstemperatur.

Die Erklärung dieser Verhältnisse ergibt sich im Weiteren aus der Analyse der abgeschiedenen Producte.

Die mit Wasserdampf übergehenden Körper lassen sich leicht von einander scheiden.

Der eine von ihnen gibt nämlich mit zwei Molekülen Wasser ein krystallisirtes Hydrat und kann durch Absaugen von dem zweiten Körper, der flüssig ist und sich auch in Wasser nicht löst, abgeschieden werden. Den ersteren nenne ich:

Glycerinbromal[1] ($\alpha\alpha\beta$-Tribrompropionaldehyd).

Es ist ein Aldehyd, welcher sowohl für sich, als auch in Form des Hydrates eine umgemein ätzende Wirkung besitzt, sich im Exsiccator, und zwar leichter über Schwefelsäure als über Chlorcalcium vollständig verflüchtigt, für sich aber weder wasserfrei (durch conc. Schwefelsäure aus dem Hydrat abgeschieden), noch als Hydrat destillirbar ist.

Er zersetzt sich vielmehr bei Erhitzung unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und einer Substanz, deren Analyse der Formel $C_2H_2Br_2$ entspricht. Diese Substanz wurde als identisch mit dem zweiten, im Destillate des ursprünglichen Reactionsproductes befindlichen Körper gefunden und wird weiter unten behandelt werden.

Das Glycerinbromal bildet ausser mit Wasser auch mit Phenylhydrazin eine zuerst ölige, dann krystallinische Verbindung, die sich aber an der Luft sofort schwärzt und zersetzt.

Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte sofort reducirt, aus der Fehling'schen Lösung wird kein Kupferoxydul abgeschieden, eine mit schwefeliger Säure entfärbte Fuchsinlösung wird nach einiger Zeit violett gefärbt, mit saurem schwefligsauren Natron erhielt ich keine Doppelverbindung.

Der Beweis, dass es sich hier um einen bromirten Aldehyd handelt, wurde durch die Überführung desselben in die entsprechende Säure, und zwar in die Tribrompropionsäure geführt.

Der durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf gereinigte Körper, mit Wasser zu einem Hydrat verbunden, zeigt folgende Zusammensetzung:

---

[1] Ein Propylbromalpropylalkoholat erhielt Hardy, Comptes rendus, 79, p. 806, durch Einwirkung von Brom auf Propylalkohol. Näheres über diesen Körper wird nicht angegeben.

I. 0·3105 *g* Substanz gaben 0·1209 *g* CO_2 und 0·0582 *g* H_2O.
II. 0·3496 *g* Substanz gaben 0·1339 *g* CO_2 und 0·0647 *g* H_2O.
III. 0·4842 *g* Substanz gaben 0·8195 *g* AgBr.

	In 100 Theilen				Berechnet für $C_3H_3Br_3O + 2H_2O$
	C	H	Br		
I	10·61	2 08	—	C	10·87%
II	10·44	2·05	—	H	2·11
III	—	—	72·02	Br	72·50.

Glycerinbromalhydrat krystallisirt je nach seiner Reinheit und Schnelligkeit der Krystallisation mit verschiedenem Habitus.

Es sind entweder Tafeln, Würfeln oder Nadeln, die nach der vorläufigen Untersuchung folgende physikalische Eigenschaften besitzen.[1]

„Zweierlei Krystallformen: die einen 4—6 *mm* lange, flache, tafelförmige Krystalle von rhombischem Querschnitt; farblos, durchsichtig, doppelbrechend, zeigen den Austritt einer optischen Axe, die nicht normal zur Fläche steht; die anderen, 2—3 *mm* lang, mit rechteckigem Umrisse, farblos, durchsichtig, doppelbrechend, zeigen den Austritt einer optischen Axe nahe einer Kante.“

Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 61·5°. Sie lösen sich schwer in Wasser und Alkohol, leicht in Äther und in verdünnten Säuren.

Ich habe versucht, diesen Körper sowohl nach der Methode von Niederist zu behandeln, als auch mit Salpetersäure zu oxydiren.

Beim Kochen des Glycerinbromalhydrates mit viel Wasser durch 50 Stunden verändert sich dasselbe wenig; es entsteht in geringer Menge eine amorphe, schwarz gefärbte, humusartige Säure, die ich nicht weiter untersucht habe.

Durch Oxydation mit Salpetersäure in äquivalenten Mengen bildet sich quantitativ eine weisse krystallinische Säure, deren Analyse die Formel $C_3H_3Br_3O_2$ ergibt und die sich als identisch

---

[1] Eine genaue Krystallbestimmung wird im mineralogischen Museum des Herrn Prof. Schrauf von Dr. Hockauf ausgeführt und nächstens veröffentlicht werden.

mit jener Säure erwies, die im Rückstande des ursprünglichen Reactionsproductes nach Behandlung mit Wasserdampf zurückbleibt.

Ich werde sie desshalb weiter unten besprechen.

Auf diese Weise ist es festgestellt worden, dass dem Glycerinbromal die Formel

$$\begin{array}{l} C_2H_2Br_3 \\ | \\ CHO \end{array} + 2H_2O$$

zukommt. Es war von Interesse, zu erfahren, welche Stellung die drei Bromatome haben, und zwar schon desshalb, um daraus auch auf die viel bestrittene Constitution der bei 92° schmelzenden Tribrompropionsäure schliessen zu können.

Es war naheliegend, die Zersetzung, welche von Chloral und ähnlichen Körpern bekannt ist, auch bei diesem neuen Körper zu versuchen und ich habe desshalb das Glycerinbromalhydrat in wässeriger Lösung mit verdünnter Kalilauge behandelt.

Aus Chloralhydrat bilden sich dabei quantitativ Chloroform und Ameisensäure, und es muss sonach aus einem Äquivalente Chloral ein Äquivalent Säure gebildet, beziehungsweise ein Aquivalent Alkali gebunden werden.

Bei der Behandlung des Glycerinbromals mit Kalilauge bilden sich hingegen etwas mehr als zwei Moleküle Säure, von welcher, wie die Analyse ergeben hat, wiederum etwas mehr als die Hälfte auf Bromwasserstoff- und der Rest auf Ameisensäure entfällt.

Ausserdem entsteht ein eigenthümlich riechender Körper, der sich unter Einwirkung von Luft und Licht ungemein leicht polymerisirt und nur in einer Wasserstoffathmosphäre, im Dunkeln unverändert destillirt werden kann.

Überdies ersieht man schon aus der Zersetzung des neuen Aldehydes durch Kalilauge, dass sich noch ein Körper bilden muss, der weniger Brom enthält als der Aldehydrest $CH_2 = CBr_2$.

Diese Substanz, welche nur in ganz geringen Mengen auftritt, ist leicht flüchtig, verhält sich gegen die Kupferlösung wie die Körper der Acetylenreihe und erniedrigt den Siedepunkt des überdestillirenden Dibromäthylens.

Es ist wohl das Acetylenbromid. Von demselben möglichst gereinigt ergab das Destillat den Siedepunkt 86° (uncorrigirt) und zeigte folgende Zusammensetzung:

I. 0·7544 *g* Substanz gaben 0·3511 *g* CO_2 und 0·0752 *g* H_2O.
II. 0·4303 *g* Substanz gaben 0·8656 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_2H_2Br_2$
	C	H	Br	
I	12·82	1·11	—	C ......12·90
II	—	—	85·64	H ...... 1·07
				Br .....86·02.

Die Analyse des festen Condensationsproductes, das mit Wasser Alkohol und Äther gewaschen und dann längere Zeit bei 60° getrocknet wurde, ergab:

I. 0·0772 *g* Substanz gaben 0·0354 *g* CO_2 und 0·0081 *g* H_2O.
II. 0·1001 *g* Substanz gaben 0·2007 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_2H_2Br_2$
	C	H	Br	
I	12·44	1·11	—	C......12·90
II	—	—	85·32	H ..... 1·07
				Br.....86·02.

Es handelt sich hier also um ein Dibromäthylen, und zwar um das unsymmetrische mit der Formel CH_2CBr_2.

Dieser Körper, der bereits bekannt ist, wurde schon vielfach, und zwar von Sawitsch,[1] Reboul,[2] Fontaine,[3] Tawildarow,[4] Sobanejew,[5] Henry,[6] Demole,[7] Anschütz[8] untersucht und

[1] Liebig's Annalen, Bd. 122, S. 183; Bulletin de la société chim., Jahrg. 1860.
[2] Liebig's Annalen, Bd. 124, S. 270.
[3] Ibid., Bd. 156, S. 260.
[4] Ibid., Bd. 176, S. 22.
[5] Ibid., Bd. 216, S. 255.
[6] Bulletin de la société chim., Bd. 42, p. 262.
[7] Ibid., Bd. 29, p. 205; Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XI, S. 316; Ibid., S. 1307.

stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von mir Dargestellten vollkommen überein.

Aus einem Körper, der die Zusammensetzung $C_2H_2Br_2$—CHO hat, können nur dann ein unsymmetrisches Dibromäthylen, Ameisensäure und Bromwasserstoffsäure entstehen, wenn er nach der Formel CH_2Br—CBr_2—CHO gebaut ist. Wir müssen also dem Glycerinbromalhydrat die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CBr_2 \quad + 2H_2O \\ | \\ CHO \end{array}$$

und der daraus entstehenden Säure die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

zusprechen.[1]

Die Zersetzung des Glycerinbromals durch Kalilauge würde somit folgendermassen vor sich gehen:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ CHO \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CBr_2 \end{array} + HBr + HCOOH.$$

Durch dieses Verhalten erklärt sich auch leicht die physiologische Wirkung des Glycerinbromals. Seine leichte Zersetzbarkeit in Dibromäthylen, Bromwasserstoffsäure und Ameisensäure in Gegenwart verdünnter Alkalien bedingt die ätzende Wirkung dieser Substanz bei Berührung mit Blutserum.

---

[1] Vergl. über diese Frage Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, Bd. 2, S. 99; Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, XIV, S. 1894; Michel und Norton, Ann. chem. journ., Bd. 2, S. 18; Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, XIV, St. 1200; H. B. Hill, ibid., XIV, S. 1682, XVI, 80; Hill und Andrews, XV, S. 2907; Tollens, Annal. Chem. Pharm., 171, S. 341; Erlenmeyer, Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, XIV, S. 1867.

Es tritt auch desshalb die Einwirkung nicht sofort in voller Intensität, sondern nur in dem Maasse auf, als das Alkali der serösen Flüssigkeit wieder ersetzt wird, und dieses Verhalten ist die Ursache, dass die zuerst schwache Wirkung nach einiger Zeit zu einer sehr intensiven sich cumuliren kann.

Der in Wasser unlösliche, mit dem Glycerinbromal durch Behandlung mit Wasserdampf übergehende Körper wurde mit Wasser, dann mit concentrirter Schwefelsäure und wieder mit Wasser gewaschen und schliesslich über Kaliumhydroxyd getrocknet.

Er siedet bei gewöhnlichem Druck, nicht ganz unzersetzt bei 220—230° und entspricht wahrscheinlich dem von Demole[1] bereits dargestellten und bestimmten polymeren flüssigen Dibromäthylen ($C_2H_2Br_2$).

Die Analyse dieses Körpers ergab:

I. 0·4501 *g* Substanz gaben 0·1988 *g* CO_2 und 0·0590 *g* H_2O
II. 0·5781 *g* Substanz gaben 0·1762 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für ($C_2H_2Br_2$)
	C	H	Br	
I.	12·04	1·45	—	C ..... 12·90
II.	—	—	86·57	H ..... 1·07
				Br ..... 86·02.

Derselbe Körper entsteht auch bei der Destillation des Glycerinbromals unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Bromwasserstoffsäure. Daneben gehen auch aldehydartige Körper über, die durch wiederholte Destillation und Reinigung mit Wasser und concentrirter Schwefelsäure von dem polymeren Dibromäthylen getrennt werden können.

Der dritte Körper, der aus dem ursprünglichen Reactionsproducte gewonnen wurde, geht mit Wasserdampf nicht über und erweist sich als die

$\alpha\alpha\beta$-Tribrompropionsäure.

Man kann sie aus dem Destillationsrückstande leicht gewinnen, wenn man denselben in verdünnter Natronlauge löst und dann die Säure mit Schwefelsäure abscheidet.

[1] Bulletin de la société chim., Bd. 34, S. 204.

Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt erscheint dieselbe in wasserhellen Krystallnadeln, welche sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Alkalien lösen, von Wasser nur wenig, von Säuren beinahe gar nicht aufgenommen werden. Die vorläufige physikalische Untersuchung dieser Krystalle ergab Folgendes:

„Tribrompropionsäure (aus dem Rückstande): Theils säulenförmige, theils flache tafelförmige, bis 8 *mm* lange, farblose durchsichtige Krystalle; doppelbrechend; die flachen haben rechteckigen Umriss und zeigen den Austritt beider Axen; scheinbarer Axenwinkel zwischen 50—60°. Charakter der Doppelbrechung positiv.

Tribrompropionsäure (aus dem Glycerinbromal): Nadelförmige, 4—6 *mm* lange, farblose, durchsichtige, ziemlich schlecht entwickelte Krystalle. Äusserer Habitus nicht bestimmbar, doppelbrechend.“[1]

Der Schmelzpunkt der Krystalle beider Abstammung liegt bei 93°.

Die Analyse derselben ergab:

I. 0·3908 *g* Substanz gaben 0·1698 *g* CO_2 und 0·0363 *g* H_2O.
II. 0·5100 *g* Substanz gaben 0·9193 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_3H_3Br_3O_2$	
	C	H	Br		
I	11·82	1·03	—	C	11·57
II	—	—	76·71	H	0·96
				Br	77·17.

Von den Salzen dieser Säure habe ich nur zwei untersucht, und zwar das Natriumsalz, welches in Wasser leicht löslich ist und aus demselben mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt.

I. 0·3593 *g* Substanz verloren 0·0353 *g* H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_3H_2Br_3O_2Na+2H_2O$
9·82%	9·75%.

[1] Herr Dr. Hockauf wird die Güte haben, auch diese Krystalle zum Zwecke der krystallographischen Identitätsbestimmung einer genauen Untersuchung zu unterziehen.

Das ganze Krystallwasser wird schon über Schwefelsäure abgegeben. Bei 100° beginnt allmählig die Zersetzung, bei 200° bräunt sich die Substanz.

Das Calciumsalz ist ebenfalls in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in seideglänzenden weissen Nadeln. Das Eisenoxydsalz wird aus den neutralen Lösungen der Tribrompropionsäure durch Zusatz von Eisenchlorid in Form eines gelblichen bis ziegelrothen Niederschlages gefällt. Derselbe löst sich wenig in Wasser, gar nicht in Alkohol. Mit Wasser erhitzt zersetzt er sich grösstentheils, der Rest des Eisenoxydsalzes krystallisirt in Form kleiner, rother, hexagonaler Tafeln.

Die Analyse dieses Salzes ergab (über Schwefelsäure getrocknet):

0·1927 *g* Substanz gaben 0·0764 *g* CO_2 und 0·0182 *g* H_2O.

In 100 Theilen		Berechnet für $3(CH_2Br.CBr_2.CO_2)Fe$
C	H	
10·71	1·05	C......10·85%
		H ..... 0·61.

Dieselbe Säure mit den angeführten Eigenschaften entsteht quantitativ aus dem Glycerinbromal durch Oxydation mit Salpetersäure, und da für dieses die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ CHO \end{array}$$

bewiesen wurde, so muss der Säure die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

zugesprochen werden.

Es ist somit dieselbe Säure, welche von Linnemann und Penl,[1] Michael und Norton,[2] Mauthner und Suida,[3] Hill und Andrews[4] bereits dargestellt und beschrieben wurde.

Wenn man sich nun an der Hand der gefundenen Körper die Reaction der Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure auf Glycerin erklären will, so ist die folgende Deutung am wahrscheinlichsten.

Zuerst bildet sich beim Zusammentreffen der Schwefelsäure und des Glycerins der Schwefelsäureester:

$$
\begin{array}{l}
CH_2.O.SO_2OH \\
| \\
CH.O.SO_2OH \\
| \\
CH_2.O.SO_2OH.
\end{array}
$$

Bei der Dehydrattemperatur und in Anwesenheit von Br entsteht daraus

$$
\begin{array}{l}
CH_2.Br \\
| \\
CBr.OSO_2OH \\
| \\
CH_2.OSO_2OH.
\end{array}
$$

Diese Annahme steht im Einklang mit der von mir[5] gefundenen Thatsache, dass der Wasserstoff der secundären Alkoholgruppe viel leichter angreifbar ist, als der des primären Alkohols.

Nachdem der erwähnte Körper in concentrirter Schwefelsäure löslich sein muss, bemerkt man keine Ausscheidung bei Zusatz der Bromwasserstoffsäure. Wird nun aber mehr Brom zugeführt und die Temperatur etwas gesteigert, so bildet sich der Körper

$$
\begin{array}{l}
CH_2Br \\
| \\
CBr_2 \\
| \\
CHBr.OSO_2OH,
\end{array}
$$

---

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. VIII, S. 1098.
[2] L. c.
[3] L. c.
[4] L. c.
[5] L. c. S. 16.

welcher sich mit Wasser sofort zersetzt, unter Schwefelsäure aber nur dann, wenn dieselbe mit Wasser verdünnt und erwärmt wird.

Da bei weiterer Zufuhr der Bromwasserstoffsäure die Schwefelsäure stark wasserhältig wird, so zersetzt sich der erwähnte Körper bei 130° auch in seiner Mutterlauge zuerst in

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CBr_2 \qquad + SO_4H_2 \\ | \\ CHBrOH \end{array}$$

und dann in

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CBr_2 \qquad + BrH, \\ | \\ CHO \end{array}$$

wobei der regenerirte Bromwasserstoff wieder zur Einwirkung gelangt.

Daraus erklärt sich, dass man bis zum Anfang der Trübung zweimal so viel Bromwasserstoffsäure braucht als zur maximalen Ölbildung. Dabei darf man aber nicht vergessen, dass nach den bereits von mir gefundenen Regeln [1] die Menge des frei werdenden Broms aus der Bromwasserstoffsäure desto geringer wird, je grösser die Verdünnung der Schwefelsäure und je höher die Reactionstemperatur ist, und dass man desshalb zur Erzeugung des Glycerinbromals etwas mehr Bromwasserstoffsäure braucht, als die Hälfte derjenigen Menge, die zur vollständigen Bildung der hypothetischen Dibrompropiondisulfosäure, also bis zur Entstehung der ersten Trübung nöthig war.

Setzt man jetzt mehr Bromwasserstoffsäure zu, als zur Bildung des Glycerinbromals nöthig ist, so bildet sich die $\alpha\alpha\beta$-Tribrompropionsäure. Dieselbe stellt also das Endproduct der Reaction bei der angegebenen Temperatur vor.

Die Bildung des polymeren flüssigen Dibromäthylens lässt sich auf die theilweise Zersetzung des Glycerinbromals zurückführen.

---

[1] L. c. S. 4.

Es ist aber kein Zweifel, dass es gelingen wird, diese Zersetzung hintanzuhalten und auf der angegebenen Grundlage eine Methode der quantitativen Glycerinbestimmung zu schaffen.

Ich behalte mir vor, diesen Gegenstand weiter zu behandeln.

Auf Grund der gemachten Erfahrungen wäre die beste Methode zur Erzeugung des Glycerinbromals die folgende:

Man behandelt das Glycerin mit Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure, wie es Eingangs beschrieben wurde und merkt sich die Menge der Bromwasserstoffsäure, die bis zur Entstehung der ersten Trübung nöthig war.

Sodann setzt man langsam und in dem Maasse als sich die Mischung entfärbt, noch etwas mehr als die Hälfte dieser Menge hinzu. Darauf lässt man die Mischung auskühlen, sammelt das ausgeschiedene Öl und destillirt das Glycerinbromal mit Wasserdampf ab. In der Vorlage vereinigt sich der Aldehyd mit Wasser zu einem krystallinischen Hydrat, welches mit Hilfe der Saugpumpe von der Mutterlauge getrennt wird. Aus der wässerigen Flüssigkeit fallen dann noch beim Verdunsten an der Luft Krystalle desselben Hydrates heraus.

Zur Herstellung der Tribrompropionsäure wählt man eine etwas höhere Temperatur (135°) und setzt mehr als noch einmal so viel Bromwasserstoffsäure hinzu, als bis zum Erscheinen der ersten Trübung nöthig war, worauf man das Reactionsproduct ebenfalls mit Wasserdampf reinigt, den Rückstand in verdünnter Natronlauge auflöst, die Tribrompropionsäure mit Schwefelsäure abscheidet und das ausgeschiedene, an der Luft bald erstarrende Öl aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1. Erklärung der Reaction der Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure auf Glycerin.

2. Darstellung des Glycerinbromals.

3. Neue Erzeugungsweise der $\alpha\alpha\beta$-Tribrompropionsäure und der unsymmetrischen Dibromäthylene.



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. IV. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

IX. SITZUNG VOM 17. APRIL 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft X (December 1889) des 98. Bandes, Abtheilung II. a., der Sitzungsberichte vor.

(Hiemit ist dieser Band in allen drei Abtheilungen vollständig erschienen.)

Die Kaiserliche Mineralogische Gesellschaft in St. Petersburg übermittelt das Festprogramm zu dem am 7./19. Mai d. J. stattfindenden fünfundzwanzigjährigen Jubiläum der Präsidentschaft ihres gegenwärtigen Präsidenten.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Adolf Weiss in Prag übersendet eine Arbeit unter dem Titel: „Untersuchungen über die Tristome von *Coroskia budleoides* L.“

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Zahlentheoretische Studien“.

Das c. M. Herr Prof. R. Maly in Prag übersendet eine Arbeit von Julian Freydl aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz: „Über den Stickstoffabgang bei der Analyse von Guanidin- und Biguanidverbindungen nach der Methode von Will und Varrentrapp“.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet aus dem Laboratorium für angew. medicin. Chemie der k. k. Universität in Wien eine vorläufige Mittheilung: „Über das Lobelin“[1], von Dr. Heinrich Paschkis, Privatdocent für Pharmakologie und Dr. Arthur Smita, Assistent am genannten Laboratorium.

Herr Prof. Dr. A. Grünwald in Prag übersendet folgende Mittheilung: „Über das sogenannte II. oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum von Dr. B. Hasselberg und die Structur des Wasserstoffes.“ [1]

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Hohlcylinder; durch äussere Kräfte erzeugte Deformationen und Spannungen“, von Prof. K. Fuchs in Pressburg.
2. „Beiträge zur Theorie des galvanischen Stromes. III. Über die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf moleculare und im Besonderen auf elektrolytische Vorgänge“, von Th. Gross, Docent an der technischen Hochschule in Berlin.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak überreicht den ersten Theil seiner Arbeit: „Über die Chloritgruppe“.

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung unter dem Titel: „Das Luftdruckmaximum vom November 1889 in Mittel-Europa, nebst Bemerkungen über die Barometer-maxima im Allgemeinen“.

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. J. Janošik an der k. k. böhmischen Universität in Prag unter dem Titel: „Bemerkungen über die Entwicklung des Genitalsystems“.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgefürte Arbeiten:

1. „Über das Phenol des Sassafrasöles“, von Dr. C. Pomeranz.
2. „Über methylirte Phloroglucine“, von A. Spitzer.

Das w. M. Herr Director E. Weiss spricht über den von Brooks am 20. März 1890 entdeckten teleskopischen Kometen, für welchen Herr Dr. F. Bidschof ein Elementensystem berechnet hat.

Bei dieser Gelegenheit erwähnt der Vortragende, dass Herr Spitaler den am 2. September 1888 von Barnard entdeckten

Kometen (1889 I) nach seiner Conjunction mit der Sonne am 28. März d. J. am grossen Refractor der Wiener Sternwarte wieder aufgefunden hat.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht folgende Mittheilung: „Bemerkung zu der Theorie der atmosphärischen Elektricität des Hr. Arrhenius“, von Anton Lampa.

Das c. M. Herr k. und k. Oberstlieutenant des Artilleriestabes Albert v. Obermayer überreicht eine Abhandlung: „Über eine mit der fortführenden Entladung der Elektricität verbundene Druckerscheinung“.

Herr Dr. S. Oppenheim, Privatdocent für Astronomie an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Bahnbestimmung des Kometen 1846, VIII.“

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Le Prince Roland Bonaparte, 1. Le Glacier de l'Aletsch et le Lac de Märjelen. Paris 1889; 4°. — 2. Le premier Établissement des Néerlandais à Maurice. Paris 1890; 4°.

Über das Phenol des Sassafrasöls

von

Dr. C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Das ätherische Öl des amerikanischen Zimmtbaumes *Laurus Sassafras*, welches seit dem 17. Jahrhundert schon bekannt ist, wurde zuerst von St. Evre[1] und später von Grimaux und Ruott[2] untersucht. Nach den letzteren Autoren besteht das Öl aus 10% eines Terpens $C_{10}H_{16}$, 90% Safrol $C_{10}H_{10}O_2$ und einer geringen Menge eines phenolartigen Körpers, welcher durch verdünnte Kalilauge dem Öl entzogen werden kann. Aus der alkalischen Lösung wird dieses Phenol durch Ansäuern mit Chlorwasserstoff als ölige Flüssigkeit, die sich unzersetzt destilliren lässt, wieder abgeschieden. Grimaux und Ruott, welche nur über eine geringe Quantität dieses Körpers verfügten, geben an, dass derselbe nach Eugenol rieche, durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt werde und 74·43% Kohlenstoff und 6·46% Wasserstoff enthalte. Da sich in der Literatur ausser dem eben Angeführten keine weiteren Angaben über dieses Phenol vorfinden, habe ich es unternommen, die Constitution desselben festzustellen und will nun im Nachfolgenden das Ergebniss meiner in dieser Richtung angestellten Versuche mittheilen.

3 *kg* rohen Sassafrasöls wurden mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, die alkalische Flüssigkeit vom Öl getrennt und mit Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich eine bräunlich gefärbte

---

[1] St. Evre, Annal. chem. pharmac., 52, p. 396.

[2] Compt. rend., LXVIII, 928.

ölige Flüssigkeit ab, die von der darüber befindlichen wässerigen getrennt und durch Chlorcalcium getrocknet, der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Es gieng nahezu die Gesammtmenge des Öls zwischen 246—247° C. über und ich erhielt auf diese Weise etwas über 7 *g* einer farblosen, deutlich nach Eugenol riechenden Flüssigkeit. Dieselbe ist schwerer als Wasser und in letzterem nahezu unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol auf. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

Die Analyse dieses Phenols ergab:

I. 0·1719 *g* Substanz lieferten 0·4593 *g* CO_2 und 0·1112 *g* Wasser.

II. 0·1507 *g* Substanz lieferten 0·4040 *g* CO_2 und 0·0976 *g* Wasser.

Daraus in 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für ($C_{10}H_{12}O_2$)
C	72·78	73·11	73·17
H	7·19	7·18	7·31

Die aus den Analysen berechnete Formel des Phenols, das Verhalten desselben gegen Eisenchlorid, wie auch seine übrigen Eigenschaften, stimmen mit denen des Eugenols $C_6H_3\begin{cases}OH\\O-CH_3\\C_3H_5\end{cases}$ vollkommen überein. Um noch einen weiteren Beweis für die Identität des Phenols aus dem Sassafrasöl mit dem Eugenol zu erbringen, führte ich einen Theil des Phenols nach dem von Cahours[1] angegebenen Verfahren in das für das Eugenol sehr charakteristische Benzoylderivat über. Dasselbe stellt glasglänzende farblose Prismen dar, die bei 69° C. schmelzen. Der Schmelzpunkt des Benzoyleugenols liegt nach Cahours zwischen 69 und 70° C.

Die Analyse des Benzoylderivats ergab:

0·1740 *g* Substanz lieferten 0·4865 *g* CO_2 und 0·0916 *g* Wasser.

[1] Annalen, 108, S. 321.

Daraus in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$
C......	76·20	76·12
H	5·85	5·97.

Es ist somit das im Sassafrasöl vorkommende Phenol mit dem Eugenol identisch.

Über methylirte Phloroglucine

von

Alfons Spitzer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Die Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin führte, wie Margulies fand, zu alkylirten Phloroglucinen. Die Ausbeuten waren jedoch bei wiederholten Darstellungen einerseits nicht sehr befriedigend, anderseits waren die Mengenverhältnisse der einzelnen Körper wechselnde. Ich versuchte desshalb geeignetere Bedingungen zu finden und fand ein bedeutend grössere Ausbeuten lieferndes Verfahren, indem ich statt Kali metallisches Natrium und alle Substanzen trocken anwandte.

Bei 100° getrocknetes Phloroglucin wurde in entwässertem Methylalkohol gelöst und dem Verhältnisse von 1 Molekül Phloroglucin zu 6 Molekülen Jodmethyl und 6 Atomen Natrium entsprechend, Natrium in Methylalkohol gelöst in die Lösung von Phloroglucin eingetragen und Jodmethyl zutropfen gelassen. Die Operation wurde am Rückflusskühler unter Abhaltung von Feuchtigkeit auf dem Wasserbade ausgeführt und der Kolbeninhalt so lange erwärmt, bis keine alkalische Reaction mehr zu bemerken war. Hierauf wurde Methylalkohol und unangegriffenes Jodmethyl abdestillirt und neuerdings die 6 Atomen Natrium entsprechende Menge Natrium in Methylalkohol gelöst und die entsprechende Menge Jodmethyl einwirken gelassen. Die weitere Verarbeitung wurde nach dem von Herzig und Zeisel[1] angegebenen Verfahren vorgenommen. Das Verfahren beruht auf dem verschie-

[1] Monatshefte für Chemie, IX, S. 217.

denen Verhalten der alkylirten Phloroglucine gegen Kali. Hexamethylphloroglucin und ein öliger, aus Äthern der methylirten Phloroglucine bestehender Antheil sind darin unlöslich, während Penta-, Tetramethylphloroglucin und ein noch nicht untersuchter Rückstand darin löslich sind.

Das so erhaltene, krystallisirte Hexamethylphloroglucin wurde mit Wasserdampf destillirt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

Der in Alkalien lösliche Antheil wurde nach seiner Abscheidung durch Säure mit überhitztem Wasserdampf destillirt und so eine Trennung der flüchtigen von den nichtflüchtigen Antheilen bewirkt. Die letzteren wurden in Form einer schwarzen, der Untersuchung nicht zugänglichen Masse erhalten. Der mit Wasserdampf flüchtige Antheil, in weissen Krystallen übergehend, wurde zunächst mit heissem Benzol behandelt, wobei der grössere Theil in Lösung ging, während ein kleinerer Theil ungelöst blieb. Der in Benzol lösliche Antheil wurde nach dem Abdestilliren des Benzols wiederholt aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt und schliesslich in kleinen Nadeln erhalten, die unter Umständen sich nach Verlauf von wenigen Tagen an der Luft gelb färben und dann zusammen backen, indem gleichzeitig saurer Geruch bemerkbar wird.

Margulies hatte diesen Körper für Tetramethylphloroglucin gehalten, doch wurde er nach eingehender Untersuchung als Pentamethyphloroglucin erkannt. Der in Benzol unlösliche Antheil, ebenfalls aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt, wurde von Margulies für Trimethylphloroglucin gehalten, erwies sich aber, wenigstens der Elementaranalyse nach als Tetramethylphloroglucin:

I. 0·2425 *g* Substanz lieferten 0·585 *g* CO_2 und 0·1695 *g* H_2O.
II. 0·2483 *g* Substanz lieferten 0·5961 *g* CO_2 und 0·1748 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_{14}O_3$
C	65·79	65·70	65·93
H	7·76	7·82	7·69

Vollkommen sichergestellt könnte dies indess nur durch eine ebenso eingehende Untersuchung werden, wie ich sie an das Pentamethylphloroglucin gewendet habe. Geringe Mengen von Tetramethylphloroglucin wurden in den methylalkoholischen Mutterlaugen des Pentamethylphloroglucins vorgefunden.

Das in Kali unlösliche Öl endlich wurde am Rückflusskühler mit der fünffachen Menge Salzsäure von der Dichte 1·1 sechs Stunden lang erhitzt und lieferte bei der Verarbeitung weitere Mengen von Hexa-, Penta- und Tetramethylphloroglucin.

Es wurden so, von 140 *g* wasserfreiem Phloroglucin ausgehend, gewonnen:

42 *g* öliges Product	in Alkalien
110 *g* krystallisirtes Hexamethylphloroglucin	unlöslich
12 *g* mit Wasserdampf nicht flüchtiger Antheil	in Alkalien
33 *g* mit Wasserdampf flüchtiger Antheil	löslich.

Hexamethylphloroglucin.

Hexamethylphloroglucin wies den von Margulies angegebenen Schmelzpunkt von 80° auf und zeigte einen Siedepunkt von 241° uncorr., 247·7° corr.

Hexamethylphloroglucin ist zwar schon von Margulies studirt und in seiner Constitution erkannt worden, diese Untersuchung bedurfte indess noch hie und da einer Ergänzung. Margulies vermuthet, dass der durch Jodwasserstoff bewirkten Überführung des Hexamethylphloroglucins in Isobuttersäure, Kohlensäure und Diisopropylmethan eine Spaltung in Dimethylmalonsäure und Diisopropylketon vorhergehe, von denen das letztere bei der hohen Versuchstemperatur (200°) in den zugehörigen Kohlenwasserstoff übergehe. Es schien wünschenswerth, die Richtigkeit dieser Annahme, wenigstens soweit sie sich auf die Bildung des Ketons bezieht, zu prüfen, indem statt der Jodwasserstoffsäure ein anderes Agens von nicht reducirenden Eigenschaften als Mittel zur Spaltung herangezogen wurde. Unter solchen Umständen musste das hypothetisch angenommene Keton wirklich erhalten werden. Ich konnte nun constatiren, dass 50%ige Schwefelsäure, noch besser aber 40%ige Salzsäure in dem angedeuteten Sinne bei 180—190° auf Hexamethylphloroglucin einwirken.

Je 2 *g* Hexamethylphloroglucin wurden in Röhren mit 20 cm^3 concentrirter Salzsäure drei Stunden lang auf 190° erhitzt. Nach dieser Zeit hatten sich die Krystalle der ursprünglichen Verbindung in ein braunes, bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrendes Öl umgewandelt. Die Röhren wurden geöffnet, wobei Kohlensäure nachgewiesen werden konnte. Der Röhreninhalt wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kali neutralisirt und die indifferenten flüchtigen Körper abdestillirt. Das im Destillate aufschwimmende Öl wurde in der üblichen Weise isolirt, auch der gelöste Antheil desselben durch eine Reihe von Destillationen gewonnen. Mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterzogen, wurde der grösste Theil desselben als ein bei 121—125° übergehendes, wasserhelles Öl von stark aromatischem Geruche erhalten. So wurden bei einer Operation aus 22 *g* 8·3 *g* Keton, bei einer andern aus 20 *g* 7·5 *g* Keton gewonnen.

Auf 100 Theile Hexamethylphloroglucin ergibt sich

Gefunden		Berechnet
37·73%	37·50%	54·28% Keton.

Die Verbrennungen des Körpers ergaben folgendes Resultat:

I. 0·2257 *g* Substanz lieferten 0·6065 *g* CO_2 und 0·2568 *g* H_2O.
II. 0·2032 *g* Substanz lieferten 0·5456 *g* CO_2 und 0·2258 *g* H_2O.
III. 0·1975 *g* Substanz lieferten 0·5272 *g* CO_2 und 0·2155 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_{14}O$
	I	II	III	
C	73·28	73·27	73·30	73·68[1]
H	12·64	12·34	12·12	12·28

Die Analyse führte demnach zur Formel $C_7H_{14}O$ als Ausdruck für die Zusammensetzung der Verbindung. Diese Formel wurde auch durch die Dampfdichte, welche nach dem V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren ausgeführt wurde, bestätigt.

---

[1] Die für Analyse I und II verwendete Substanz einerseits und für III anderseits entstammte verschiedenen Darstellungen.

0·0737 *g* Substanz lieferten bei einem reducirten Barometerstande von 751·78 *mm* 16·7 *cm*³ feuchter Luft bei einer Versuchstemperatur von 19°, wobei die Stopfencorrectur von 0·6 *cm*³ Luft noch in Abrechnung zu bringen ist.

Es wurde so die auf Luft bezogene Dampfdichte 3·92, die auf Wasserstoff bezogene Dampfdichte 56·58 gefunden, während sich für $C_7H_{14}O$ 57 berechnet.

Das Verhalten bei der Oxydation entsprach den für das Diisopropylketon vorliegenden Angaben.

1 *g* Keton wurde mit 3·6 *g* $K_2Cr_2O_7$, 3·5 *g* H_2SO_4 und Wasser sechs Stunden auf 120° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich Druck und liess sich Kohlensäure nachweisen. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt und so lange destillirt, als noch saure Flüssigkeit überging. Das saure Destillat wurde mit titrirter Kalilauge neutralisirt und die einem Drittel der verbrauchten Kalilauge äquivalente Menge Schwefelsäure hinzugefügt und destillirt. Zum Destillationsrückstand, welcher mit Wasser verdünnt wurde, wurde, um das zweite Drittel der flüchtigen Säuren freizumachen, dieselbe Schwefelsäuremenge hinzugefügt und nach dem Übertreiben der frei gewordenen Säure aus dem Rückstande in derselben Weise eine dritte Säurefraction gewonnen. Die erste Fraction lieferte bei entsprechender Behandlung ein in Blättchen krystallisirendes Silbersalz von der Zusammensetzung des buttersauren Silbers, enthielt demnach bloss Isobuttersäure. Das aus der dritten Fraction dargestellte Silbersalz wies die charakteristische Form und auch die Zusammensetzung des essigsauren Silbers auf.

I. Fraction:

0·2076 *g* Silbersalz lieferten beim Glühen 0·1153 *g* Ag entsprechend 55·54% Ag statt 55·38%.

II. Fraction:

0·2955 *g* Silbersalz lieferten 0·1775 *g* Ag entsprechend 60·07%.

III. Fraction:

0·213 *g* Silbersalz lieferten 0·1325 *g* Ag entsprechend 64·04% Ag statt 64·66% berechnet.

Neben dem Diisopropylketon war bei der Verarbeitung der Einwirkungsproducte der Salzsäure auf Hexamethylphloroglucin noch ein neutraler Destillationsrückstand erhalten worden, der neben Chlorkalium isobuttersaures Kalium enthalten sollte und

auch wirklich, wie in dem Folgenden gezeigt wird, enthielt. Derselbe wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt und bei grosser Verdünnung abermals der Destillation unterworfen. Unter diesen Umständen ging vorerst nur die organische Säure, die in zwei Fractionen aufgefangen wurde, über, und wenn die Destillation unterbrochen wurde, sobald das Destillat anfing, kaum sauer überzugehen, konnte in der Flüssigkeit, die überdestillirt war, keine Spur von Salzsäure nachgewiesen werden.

Das aus der ersten Fraction erhaltene Calciumsalz wich in Wasser- und Metallgehalt um 2, beziehungsweise um 1% von den für isobuttersaures Calcium berechneten Werthen ab, während das Calciumsalz der 2. Fraction genügend scharf für Calciumisobutyrat stimmte.

Substanz, zwischen Filtrirpapier abgepresst, wog 0·3965 *g*, im Xylolbade getrocknet 0·2810 *g* abgegebenes Wasser 0·1155 *g*, entsprechend 29·13% statt 29·6% berechnet.

Substanz lieferte bis zur Gewichtsconstanz geglüht 0·0735 *g* CaO, entsprechend 26·15%, statt 26·17% CaO berechnet.

Aus den von der Analyse verbliebenen Resten wurde durch Destillation mit 10%iger Phosphorsäurelösung die organische Säure freigemacht, überdestillirt und in das Silbersalz verwandelt. Nun zeigten die Silbersalze aus beiden Fractionen die Zusammensetzung sowie die charakteristische Form des isobuttersauren Silbers.

I. Fraction:

0·2679 *g* Silbersalz lieferten 0·1477 *g* Ag, 55·13% Ag entsprechend.

II. Fraction:

0·5185 *g* Silbersalz lieferten 0·2855 *g* Ag, 55·06% Ag entsprechend, während sich für isobuttersaures Silber 55·38% berechnet.

Pentamethylphloroglucin.

Pentamethylphloroglucin zeigte den von **Margulies** für Tetramethylphloroglucin angegebenen Schmelzpunkt 114°. Zu seinen physikalischen Eigenschaften ist noch sein Siedepunkt, welcher bei 254—256° uncorrigirt (261·6—263·8° corrigirt) liegt, nachzutragen.

Die Abweichungen meiner Analysen von denen **Margulies's**, die im Durchschnitte 1·4% beim Kohlenstoff und 0·5% beim

Wasserstoff betragen, dürften von der leichten Oxydirbarkeit der Verbindung herkommen. Ich war immer darauf bedacht, die Substanz möglichst rasch zu trocknen und möglichst kurze Zeit an der Luft verweilen zu lassen.[1] Die Analysen stimmten auf Pentamethylphloroglucin.

I. 0·2075 *g* Substanz lieferten 0·5142 *g* CO_2 und 0·1559 *g* H_2O.
II. 0·2254 *g* Substanz lieferten 0·5532 *g* CO_2 und 0·1629 *g* H_2O.
III. 0·1866 *g* Substanz lieferten 0·4614 *g* CO_2 und 0·1368 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{11}H_{16}O_3$	$C_{10}H_{14}O_3$
C	67·58	66·93	67·35	67·35	65·93
H	8·32	8·03	8·14	8·16	7·69

Da die für Penta- und Tetramethylphloroglucin verlangten Zahlen nicht sehr von einander abweichen, würde ich Bedenken tragen, die Verbindung für Pentamethylphloroglucin zu erklären, wenn ich nicht durch die weiter unten beschriebenen Spaltungen desselben einen strengeren Beweis für meine Behauptungen beizubringen vermöchte.

Bromirung des Pentamethylphloroglucins.

Pentamethylphloroglucin nimmt in methylalkoholischer Lösung schon in der Kälte unter vollkommener Entfärbung Brom auf. Wird mit dem Zusatze des Halogens fortgefahren, bis Gelbfärbung eingetreten ist und dann mit Wasser versetzt, so fällt ein bromhaltiger krystallisirter Körper heraus, während das Filtrat die Hälfte des zugesetzten Broms als Bromwasserstoffsäure enthält.

1. 2·466 *g* im Vacuum getrockneter Substanz wurden in 23 *g* absolutem Methylalkohol gelöst, mit kaltem Wasser gekühlt und bis zur sichtbaren und dauernden Gelbfärbung aus einer

[1] Die geringe Widerstandsfähigkeit der Verbindung gegenüber Luftsauerstoff machte es nothwendig, dieselbe in mit Kohlensäure gefüllten zugeschmolzenen Röhren aufzubewahren. Unter diesen Umständen veränderte sie sich nicht merklich.

capillar ausgezogenen Pipette Brom zutropfen gelassen. Es wurden davon 2·316 *g* verbraucht, während der Gleichung

$$C_{11}H_{16}O_3+Br_2 = C_{11}H_{16}O_3Br_2$$

2·013 *g* Brom entspricht.

Wäre das Product Tetramethylphloroglucin gewesen, so hätten 2·1678 *g* Brom verbraucht werden sollen. Diese Art von Bromirung ist wegen ihrer nicht genügend grossen Genauigkeit kaum geeignet, zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, wohl aber konnte festgestellt werden, dass circa 50% des zugesetzten Broms nach dem Verdünnen der Reactionsflüssigkeit mit Wasser und Absaugen der so erhaltenen Krystalle als Bromwasserstoff im Filtrate gelöst waren. In einem aliquoten Theile des Filtrates wurde vermittelst Silbernitratlösung die Bromwasserstoffsäure quantitativ bestimmt und aus dem erhaltenen Bromsilber die im Gesammtfiltrate enthaltene Menge des Broms berechnet, so wurde festgestellt, dass 1·1902 *g* Brom, das ist 51·38% der Gesammtmenge bei der Bromirung der oben angegebenen Menge des Pentamethylphloroglucins Bromwasserstoff gegeben hatten.

Bei einem zweiten Versuche wurden 2·5287 *g* Pentamethylphloroglucin in 20 *g* Methylalkohol gelöst und 1·9252 *g* Brom statt 2·064 *g* Brom verbraucht. Im Filtrate konnte 0·983 *g* Brom oder 51·06% der Gesammtbrommenge als HBr nachgewiesen werden.

Bei einem dritten Versuche wurden 4·731 *g* Substanz in 21 *g* Methylalkohol gelöst, 3·51 *g* Brom statt 3·86 *g* Brom verbraucht und im Filtrate 1·8295 *g* Brom, entsprechend 52·12% der verbrauchten Gesammtbrommenge erhalten.

Herzig und Zeisel haben gezeigt, dass Tetraäthylphloroglucin in absolut alkoholischer Lösung sich mit zwei Atomen Brom umsetzt und dass durch Versetzen mit Wasser Monobromtetraäthylphloroglucin ausgefällt wird. Monobromtetraäthylphloroglucin in verdünntem Alkohol gelöst, ist nun abermals im Stande Brom unter Bildung von Dibromtetraäthylphloroglucin zu addiren. Wäre das von mir als Pentamethylphloroglucin bezeichnete Product Tetramethylphloroglucin gewesen, so hätte man hier ein ganz ähnliches Verhalten erwarten müssen. Es hat sich aber gezeigt, dass das mit Wasser ausgefällte Bromproduct nicht mehr im Stande ist

von Neuem Brom aufzunehmen. Ein gleiches Verhalten zeigt Herzig's und Zeisel's Pentaäthylphloroglucin. Abermals ein Grund, das bei 114° schmelzende Methylphloroglucin für Penta- und nicht für Tetramethylphloroglucin zu halten.

Das wiederholt umkrystallisirte Bromproduct wurde in schönen weissen Nädelchen vom Schmelzpunkte 75—76° erhalten und es ergaben die Analysen folgendes Resultat:

I. 0·2757 *g* Substanz lieferten 0·4786 *g* CO_2 und 0·135 *g* H_2O.
II. 0·3039 *g* Substanz lieferten 0·5283 *g* CO_2 und 0·1455 *g* H_2O.
III. 0·2609 *g* Substanz mit Kalk geglüht, gaben 0·1758 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{11}H_{15}O_3Br$	$C_{10}H_{13}O_3Br$
C.....	47·33	47·32	—	48	45·80
H	5·44	5·31	—	5·45	5·34
Br....	—	—	28·67	29·09	30·65

Die Zusammensetzung dieser Verbindung entfernt sich demnach von der des Monobromtetramethylphloroglucins beträchtlich, während sie der des Pentaproductes, was den Kohlenstoff anbelangt, in nicht ganz befriedigender Weise nahe kommt.

Spaltung des Monobrompentamethylphloroglucins durch Natronlauge.

Das Bromproduct wurde am Rückflusskühler mehrere Stunden lang mit 1°/₀iger Natronlauge, in der es unlöslich ist, erhitzt. Nach Beendigung der Reaction war das schön krystallisirte Bromproduct verschwunden und stark aromatischer Geruch wahrnehmbar. Der Kolbeninhalt wurde im alkalischen Zustande einer Destillation unterworfen, wobei ein Öl übergieng, welches abgehoben, getrocknet, den Siedepunkt 122—125° uncorrigirt (123·7 — 126·5 corr.) aufwies. Die Verbrennungen ergaben folgendes Resultat:

I. 0·1661 *g* Substanz lieferten 0·4469 *g* C_2O und 0·1811 *g* H_2O.
II. 0·1905 *g* Substanz lieferten 0·5119 *g* CO_2 und 0·2082 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_7H_{14}O$
C	73·28	73·37	73·68
H	12·14	12·10	12·28

Aus diesen Analysen ergibt sich als einfachster Ausdruck die Formel $C_7H_{14}O$ des Diisopropylketons. Volle Bestätigung dafür ergab die Dampfdichtebestimmung.

0·041 *g* Substanz lieferten bei einem reducirten Drucke von 753·34 *mm* 9·5 *cm*³ feuchter Luft bei einer Temperatur von 15° C. In Abzug ist ferner die Stöpselcorrectur im Betrage von 0·78 *cm*³ zu bringen. Dichte bezogen auf Luft, gefunden 3·98, Dichte bezogen auf Wasserstoff, gefunden 57·45 statt 57 berechnet.

Oxydation des Ketons.

Das Oxydationsgemisch wurde so gewählt, dass auf ein Molekül Keton zwei Atome Sauerstoff kamen. Die Operation wurde in einer Einschmelzröhre durch mehrstündiges Erhitzen auf 120° bewerkstelligt. Die Röhre wurde geöffnet, der Inhalt verdünnt und destillirt. Das Destillat wurde neutralisirt und zwei Fractionen gemacht.

I. Fraction:
0·1308 *g* Silbersalz lieferten 0·072 *g* Ag, 55·04⁰/₀ entsprechend.

II. Fraction:
0·2253 *g* Silbersalz lieferten 0·127 *g* Ag, entsprechend 56·37⁰/₀.

Es war demnach vielleicht neben geringen Mengen Essigsäure Isobuttersäure entstanden, während auf Aceton, dessen Bildung zu erwarten gewesen wäre, der geringen Substanzmenge wegen nicht Rücksicht genommen werden konnte. Bei der Behandlung des Bromproductes mit 1⁰/₀ iger Natronlauge war nach dem Abdestilliren des Ketons ein Rückstand erhalten worden, welcher organische Säuren enthalten sollte, doch ist die Untersuchung dieser Säuren noch nicht zu Ende geführt worden.

Weder die Analyse des präsumptiven Pentamethylphloroglucins noch auch die Zerlegung des Bromderivates mit starken Basen hat mit vollkommener Sicherheit entscheiden lassen, ob dieser Körper, wie Margulies behauptet, durch Eintritt von vier

oder, wie ich in der vorliegenden Arbeit bereits anticipirt habe, durch Eintritt von fünf Methylgruppen in das Molekül des ursprünglichen Phloroglucins entstanden ist. Vollkommen befriedigenden Aufschluss über diesen Punkt und in Zusammenhalt mit den sonstigen Eigenschaften der Verbindung auch über die Vertheilung der fünf Methylgruppen und des letzten Wasserstoffatomes des Phloroglucins in demselben gab der nachfolgende Versuch, welcher die Hydrolyse der Verbindung bezweckte und auch wirklich herbeiführte.

Spaltung des Pentamethylphloroglucins mit 20%iger Salzsäure.

8 *g* Pentamethylphloroglucin wurden, und zwar je 2 *g* mit 20 cm^3 20%iger Salzsäure drei Stunden in Einschmelzröhren auf 180° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren konnte ein bedeutender Druck beobachtet werden und es war reichlich Kohlensäure nachweisbar. Der gesammte Röhreninhalt wurde mit Kali neutralisirt und die indifferenten Körper überdestillirt. Im Destillate wurde eine Ölschicht erhalten, die, der üblichen Behandlung unterzogen, den Siedepunkt 117°—122° uncorrigirt, 118°6—123°8 corrigirt, besass.

Das so erhaltene Keton wog 3½ *g*, entsprechend 43·75%, statt 58·16% berechnet.

Analyse des Ketons:

0·1838 *g* Substanz lieferten 0·4926 *g* CO_2 und 0·1995 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Diisopropylketon	Berechnet für Äthylisopropylketon
C	73·09	73·68	72
H	12·06	12·28	12

Die Dampfdichte wurde nach dem V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren ausgeführt und ergab folgende Daten:

0·1318 *g* Substanz lieferten 30·5 cm^3 feuchter Luft bei 20½° und einem reducirten Barometerstand von 729·17 *mm*. Stöpselcorrectur wurde zu 0·78 cm^3 gefunden.

Aus diesen Daten berechnet sich die auf Luft bezogene Dichte von 3·96, auf Wasserstoff bezogene Dichte von 57·43, während sich für Diisopropylketon 57, für Äthylisopropylketon 50 berechnet.

Der neutralisirte und vom Keton befreite Röhreninhalt wurde mit Salzsäure im Überschusse versetzt und in stark verdünntem Zustande so lange destillirt, als noch saure Flüssigkeit überging. Die saure Reaction rührte nicht von Salzsäure, sondern nur von organischen Säuren her, da das Destillat bloss bis zu diesem Punkte aufgefangen, sich als chlorfrei erwies. Das Destillat wurde mit titrirter Kalilauge neutralisirt und durch die Methode des ungenügenden Zusatzes von Schwefelsäure und darauffolgender Destillation vier Säurefractionen isolirt, welche durch Kochen mit Silberoxyd in Silbersalze verwandelt wurden.

I. Fraction:

0·3073 *g* in schönen Blättchen krystallisirendes Silbersalz hinterliess beim Glühen 0·1735 *g* Ag, entsprechend 56·46% Ag, während die Theorie für Isobuttersäure 55·38% verlangt.

II. Fraction:

Ging durch einen Unfall verloren.

III. Fraction:

0·2543 *g* Silbersalz hinterliessen beim Glühen 0·149 *g* Ag, entsprechend 58·59% Ag, während sich für propionsaures Silber 59·66% Ag berechnet.

IV. Fraction:

0·3962 *g* Silbersalz, in wolligen verfilzten Nädelchen erhalten, liessen beim Glühen 0·237 *g* Ag zurück, entsprechend 59·82%. Für Propionsäure 59·66% Ag berechnet.

Es ergibt sich aus vorliegenden Analysen, dass Diisopropylketon und möglicherweise daneben Äthylisopropylketon, mit Bestimmtheit aber, dass Isobuttersäure, Propionsäure und Kohlensäure entstanden sind. Die Summen der im Diisopropylketon und in der Propionsäure vorhandenen Methylgruppen, das ist 5, ergibt somit mit Bestimmtheit, dass die von mir erhaltene Substanz Pentamethylphloroglucin ist. Zwar ist neben der Propionsäure auch Isobuttersäure als Spaltungsproduct aufgetreten, es ist jedoch klar, dass dies nur die Folge einer zweiten, nebenher verlaufenden Reaction, einer Spaltung des Pentamethylphloroglucins nach einer andern Richtung hin, sein kann. Die Anzahl der Methylgruppen in dem hypothetischen Äthylisopropylketon und

in der Isobuttersäure ist ebenfalls 5, und ist hiemit auch ein, wenn auch nicht ganz zuverlässiger Beweis für die Constitution des Pentamethylphloroglucins erbracht.

Die Einwirkung von Basen auf das gebromte Pentamethylphloroglucin hat mit voller Evidenz die Existenz von symmetrischen Tetramethylaceton ergeben und nun lässt sich, nachdem die 5. CH_3-Gruppe nachgewiesen ist, nachdem auch gezeigt worden ist, dass das Pentamethylphloroglucin eine Hydroxylverbindung ist, für dasselbe kaum eine andere Formel als die mit I. bezeichnete aufstellen.

I.

CH_3 CH_3
C
CO CO
CH_3 C C—CH_3
CH_3 COH

Im Schema II. ist jene Art der Spaltung angedeutet, die zur Bildung von Propionsäure einerseits, Kohlensäure und Diisopropylketon anderseits führt und im Schema III. der Zerfall des Pentamethylphloroglucins in Isobuttersäure, Kohlensäure und Äthylisopropylketon.

II.

CH_3 CH_3
C
OC CO
CH_3 C C CH_3
CH_3 COH

III.

CH_3 CH_3
C
OC CO
CH_3 C C CH_3
CH_3 COH

Über den Mechanismus dieser Spaltungen könnte man sich folgende, vorläufig allerdings nicht beweisbare Vorstellung machen: Durch Aufnahme von Wasser wird der Ring an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt und es entsteht eine complicirte Diketonsäure:

$$\underset{\delta}{CH_3—CH_2}—\underset{\gamma}{CO}—C(CH_3)_2—\underset{\beta}{CO}—\underset{\alpha}{C(CH_3)_2}—COOH.$$

Je nachdem nun durch weitere Aufnahme von Wasser die Bindung zwischen dem α und β, oder dem γ und δ Kohlenstoffatome gesprengt wird, entsteht Isobuttersäure oder Propionsäure. Im ersteren Falle würde intermediär Propionyldimethylacetessigsäure entstehen, deren Zerfall in Äthylisopropylketon ganz analog wäre der Spaltung des Acetessigesters in Aceton und Kohlensäure; im zweiten Falle entstünde neben der Propionsäure Isobutyrildimethylacetessigsäure, die zur Bildung von Diisopropylketon und Kohlensäure, als weiteren Spaltungsproducten führen muss. Wie man sich immer diesen intermediären Vorgang, der sich der directen Beobachtung entzieht, vorstellen mag, die oben aufgestellte Formel des Pentamethylphloroglucins scheint mir durch diese Spaltung festgestellt.

Oxydation des Pentamethylphloroglucins.

Gelegentliche Beobachtungen von **Herzig** und **Zeisel** über die Oxydirbarkeit von Pentaäthylphloroglucin durch Luftsauerstoff, sowie meine eigenen Wahrnehmungen, dass das Pentamethylphloroglucin an der Luft nicht haltbar ist, sondern unter gleichzeitiger Gelbfärbung und dem Hervortreten sauren Geruchs zu einer dicklichen Flüssigkeit zerfliesst, haben mich veranlasst, die bei der freiwilligen Oxydation des Körpers auftretenden Producte eingehender zu studiren.

Über Pentamethylphloroglucin wurde wochenlang Luft geleitet und die etwa entweichenden flüchtigen Säuren, Kohlensäure inbegriffen, durch vorgelegtes Barytwasser zurückgehalten. Das Barytwasser schied, obwohl es gegen die atmosphärische Kohlensäure geschützt war, reichliche Mengen von $BaCO_3$ aus. Es wurde nicht gewartet, bis das Barytwasser durch die mittelst des Gasstromes übergerissenen Säuredämpfe seine alkalische Reaction verloren hatte, sondern schon vorher öfters erneuert. Diese Waschflüssigkeiten wurden, bevor noch die Oxydation von Pentamethylphloroglucin vollständig beendigt war, vereinigt mit Salzsäure angesäuert, der Destillation unterworfen, so lange noch saures Destillat überging. Mit den ersten Antheilen des Wassers ging ein Öl von dem Geruche des Diisopropylketons über, welches in bekannter Weise isolirt und getrocknet, den Siedepunkt

121°—125° uncorrigirt (122·8°—126·9° corrigirt) zeigte und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0·1689 *g* Keton ergaben 0·4531 *g* CO_2 und 0·185 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O$
C	73·16	73·68
H	12·16	12·28

Es lag wirklich Diisopropylketon vor.

Der wässerige Theil des oben erwähnten sauren Destillates ergab in bereits mehrfach erwähnter Weise vier Säurefractionen, aus deren erster und letzter Fraction Silbersalze gemacht wurden, welche den Analysen nach auf Silberacetat stimmten.

I. Fraction:
0·3205 *g* Substanz lieferten 0·1965 *g* Ag, entsprechend 64·42% Ag.

IV. Fraction:
0·1567 *g* Substanz lieferten 0·1012 *g* Ag, entsprechend 64·58% Ag, für essigsaures Silber berechnet 64·66%.

Daraus ergibt sich, dass bei der Oxydation von Pentamethylphloroglucin mit Luftsauerstoff, Essigsäure, Kohlensäure und Diisopropylketon entstanden sind. Wir finden vier Methylgruppen des Pentamethylphloroglucins im Diisopropylketon, während die fünfte Methylgruppe in der Essigsäre sich befindet. Diese Spaltung könnte auf folgende Weise erklärt werden. Die doppelte Bindung des Pentamethylphloroglucins wird gesprengt, während gleichzeitig die freiwerdenden Valenzen der Kohlenstoffatome durch Sauerstoff gesättigt werden. Es wäre die Bildung folgenden Körpers anzunehmen:

$$COOH-C(CH_3)_2-CO-C(CH_3)_2-CO-CO-CH_3.$$

Es lässt sich denken, dass das Molekül dieser hypothetischen Triketonsäure unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser und Sauerstoff zwischen den benachbarten Carbonylen gespalten werde einerseits zu einer symmetrischen Tetramethylketonglutarsäure, anderseits zu Essigsäure. Die Carboxyle der zweibasischen Ketonsäuren müssten, weil in der β-Stellung zum Carbonyl be-

findlich, gerade so leicht als Kohlensäure abspaltbar sein wie das Carboxyl der Acetessigsäure und anderer Ketonsäuren. Dadurch würde das Auftreten von Tetramethylaceton und Kohlensäure, wie ich glaube, befriedigend erklärt. Die Annahme der intermediären Bildung einer Orthodiketonsäure würde gleichzeitig eine allerdings nicht ins Gewicht fallende Erscheinung, welche die Selbstoxydation des Pentamethylphloroglucins begleitet, zu erklären geeignet sein. Ich meine das Auftreten einer rothgelben Färbung, die im ersten Stadium der Oxydation des Pentamethylphloroglucins und unter Anderem auch beim Umkrystallisiren dieser Verbindung aus Benzol in den letzten Mutterlaugen wahrzunehmen ist. Orthodiketone sind nach allen vorliegenden Erfahrungen gelb gefärbte Körper.

Über den Stickstoffabgang bei der Analyse von Guanidin- und Biguanidverbindungen nach der Methode von Will und Varrentrapp

von

Julian Freydl,

Assistent für Chemie.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Mehrfach ist beobachtet worden, dass das Natronkalkverfahren bei Guanidin- und Biguanidverbindungen unzuverlässige Resultate liefert.

So erhielt Strecker[1] bei der Analyse des salzsauren Guanidinplatinchlorids nach Will-Varrentrapp statt 15·8 nur 9·6, 10·9 und 10·2% Stickstoff; desgleichen ergab auch das oxalsaure Guanidin nach dieser Methode einen „bedeutenden Abgang an Stickstoff". Strecker hebt dabei ausdrücklich hervor, dass „dies das erste ihm bekannte Beispiel" sei (abgesehen von denjenigen Körpern, welche Oxyde des Stickstoffes enthalten), „wobei die sonst so vortreffliche Methode von Will-Varrentrapp nicht anwendbar ist".

Rathke[2] fand bei (saurem) Biguanidsulfat „trotz aller angewandten Vorsicht" statt 35·18 nur 33·95 und 33·97% Stickstoff und Biguanidkupfer gab 43·2 und 43·92% Stickstoff, während die Theorie 46·76% verlangt. Er fügt hinzu: „Ich zweifle nicht daran, dass das Deficit an Stickstoff seine Erklärung darin findet, dass das Will-Varrentrapp-Verfahren, welches bekanntlich auch bei den Guanidinsalzen gar leicht ein viel zu

[1] Annalen der Chemie, 118, 161.

[2] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 12, 781.

niedriges Resultat gibt, auch für die eben angeführten Verbindungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Mag diese auch immerhin durch ganz besondere Einübung überwunden werden, so scheint mir für so stickstoffreiche Substanzen doch die Bestimmung des Stickstoffs in Gasform bei Weitem den Vorzug zu verdienen."

Zur Erklärung der im ersten Augenblicke überraschenden Thatsache, dass gerade Körper, welche, wie Guanidin und Biguanid, beim Erhitzen mit starken Basen oder Säuren unter Wasseraufnahme glatt in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen,[1] beim Glühen mit Natronkalk nicht allen Stickstoff als Ammoniak abgeben, kann man zwei Gründe anführen.

1. Es lässt sich annehmen, dass bei dieser Art von Verbindungen leichter als sonst eine Verbrennung von Ammoniak stattfindet. Diese Annahme hat Makris[2] gemacht und gezeigt, dass man durch den schon von Will und Varrentrapp[3] empfohlenen Zusatz von Zucker leicht zufriedenstellende Resultate erhalten kann.[4]

Wenn man noch weiters bedenkt, dass die in Rede stehenden Verbindungen das Ammoniak im fast reinen, nur mit Wasserdampf verdünnten Zustande entwickeln, so erscheint diese Erklärung vielleicht wohl ausreichend, allein durch Makris' Versuche wird sie nicht zur Genüge begründet, weil bei der trockenen Destillation von Zucker viele Körper entstehen, deren Einfluss auf die Natronkalkwirkung nicht bekannt ist.

---

[1] M. für Chemie, 1888, S. 380.

[2] Annalen der Chemie, 181, 371.

[3] Annalen der Chemie, 39, 257.

[4] Beim Guanidinchlorplatinat kommt noch in Betracht, dass das aus dem $PtCl_4$ frei werdende Cl Sauerstoff aus dem Natronkalk entwickelt. Daraus folgt, dass man Guanidinchlorplatinat ebenso wenig nach Will-Varrentrapp ohne Zusatz eines Reductionsmittels analysiren kann, wie etwa Platinsalmiak, welcher sich nach Berzelius (siehe Gmelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie) beim Erhitzen im Sinne der Gleichung $3(2NH_4Cl.PtCl_4) = 3Pt + 2NH_4Cl + 16HCl + 4N$ spaltet, also bei der Analyse nach Will-Varrentrapp ein Drittel des Stickstoffs als Ammoniak liefern soll. (Ein zum Überfluss angestellter directer Versuch, bei welchem statt 6·3, nur 2·4% Stickstoff gefunden wurden, hat die Richtigkeit des Gesagten bestätigt.)

2. Weiters konnte man vermuthen, dass durch die Bildung von cyansaurem Natrium oder Calciumcyamid Verluste an Stickstoff herbeigeführt werden, namentlich wenn berücksichtigt wird, wie leicht Amide der Kohlensäure beim Erhitzen mit den betreffenden Basen jene Verbindungen erzeugen.[1] Nur musste hiebei noch die Annahme gemacht werden, dass Natriumcyanat oder Calciumcyamid selbst schwer beim Erhitzen mit Natronkalk vollkommen zersetzt werden.

Dass auf solche Art Verluste möglich wären, hat J. Volhard[2] vorausgesetzt, denn er empfiehlt gelegentlich der Beschreibung eines neuen Absorptionsapparates bei der Natronkalkmethode in jenen Fällen, wo „keine permanenten Gase“ gebildet werden, **feuchten** Wasserstoff über das zu erhitzende Gemisch zu leiten; man sei dann sicher, „dass kein Stickstoff in Form von Cyanüren zurückbleibt“.

Auch Emich[3] hat kürzlich der Vermuthung Raum gegeben, dass sich das Stickstoffdeficit auf diese Art erklären liesse.

Allerdings bemerken Will und Varrentrapp, dass bei „Überschuss von Alkalihydrat und hinlänglichem Erhitzen“ auch dann aller Stickstoff als Ammoniak entweiche, wenn primär Cyanverbindungen entstehen, aber diese Autoren haben natürlich Guanidin- oder Biguanidverbindungen nicht analysirt, und bei den späteren Forschern findet man darüber nur die bereits erwähnten Angaben.

Es schien also jedenfalls der Mühe werth, die Sache durch eine grössere Reihe von Versuchen vollkommen aufzuklären, und zu diesem Zwecke habe ich die Untersuchung angestellt, deren Gang im Folgenden skizzirt wird.

Als Repräsentanten der in Rede stehenden Verbindungen sind kohlensaures Guanidin und wasserfreies saures Biguanidsulfat zur Anwendung gekommen.

Bemerkt soll noch werden, dass das Erhitzen jedesmal etwa $1^1/_2$—2 Stunden dauerte, und dass die Temperatur dunkle Rothgluth war; ersteres, um die Versuche möglichst nach Art

---

[1] Emich, Monatshefte für Chemie, 1889, S. 352.

[2] Zeitschrift für analytische Chemie, 14. 333.

[3] L. c.

des gebräuchlichen Verfahrens zu gestalten, letzteres, um eine Dissociation vom Ammoniak hintanzuhalten.

Durch die ersten Versuchsreihen wollte ich mir zunächst eine genaue Vorstellung von der Grösse der möglichen Fehler bei Einhaltung des gewöhnlichen Verfahrens bilden und weiters die Vortheile des Zuckerzusatzes bei Guanidin- und Biguanidverbindungen aus eigener Erfahrung kennen lernen.

Erste Versuchsreihe.

Gewöhnliches Verfahren.

a) Guanidincarbonat (Stickstoffgehalt 46·66%).

0·2155 *g* entsprachen 22·8 *cm*³ Salzsäure[1] oder 40·24% Stickstoff.

0·2340 *g* entsprachen 27·55 *cm*³ Salzsäure oder 44·78% Stickstoff.

0·2205 *g* entsprachen 26·25 *cm*³ Salzsäure oder 45·28% Stickstoff.

0·2270 *g* entsprachen 26·00 *cm*³ Salzsäure oder 43·57% Stickstoff.

b) Saures Biguanidsulfat (Stickstoffgehalt 35·18%).

0·2462 *g* entsprachen 22·29 *cm*³ Salzsäure oder 34·44% Stickstoff.

Zweite Versuchsreihe.

Stickstoffbestimmung nach Makris'[2] Vorschrift.

Zusatz von 0·3 *g* Zucker. Statt zum Schlusse Luft darüber zu leiten, wird ein im rückwärtigen Theile des Rohres befindliches Gemisch von Zucker und Natronkalk erhitzt.

Guanidincarbonat.

0·2130 *g* entsprachen 25·75 *cm*³ Salzsäure oder 45·98% Stickstoff.

0·2160 *g* entsprachen 26·00 *cm*³ Salzsäure oder 45·79% Stickstoff.

---

[1] 1 *cm*³ = 9·92 *mg* Chlorwasserstoff.

[2] L. c.

Dritte Versuchsreihe.

Zusatz von Zucker; zum Schlusse wird Luft durch die Röhre geleitet.

a) Guanidincarbonat.

0·2125 *g* entsprachen 25·75 cm^3 Salzsäure oder 46·09% Stickstoff.

0·2090 *g* entsprachen 25·35 cm^3 Salzsäure oder 46·14% Stickstoff.

0·2180 *g* entsprachen 26·40 cm^3 Salzsäure oder 46·06% Stickstoff.

0·1870 *g* entsprachen 22·60 cm^3 Salzsäure oder 45·98% Stickstoff.

b) Saures Biguanidsulfat.

0·2385 *g* entsprachen 21·85 cm^3 Salzsäure oder 34·85% Stickstoff.

Die Versuche zeigen, dass die Fehler beim gewöhnlichen Verfahren nicht bloss sehr erheblich sind, sondern auch bedeutenden Schwankungen unterliegen. Im Mittel betrug die Abweichung vom berechneten Werth 2·70%, während der grösste Fehler 6·42%, der kleinste 0·74% ausmachte.

Makris' Modification der Methode ergab zwar wesentlich bessere Resultate, immerhin betrug das Fehlermittel 0·65%. Ein Übelstand war hiebei noch, dass das Titriren der vorgelegten Salzsäure durch die vielen brenzlichen Producte, die bei der trockenen Destillation des Zuckers immer gebildet werden, etwas unsicher erschien.

Wenn es nun nach diesen Versuchen (die wesentlich nur Bekanntes bestätigen) den Anschein hatte, als ob, wie auch Makris hervorhob, der Stickstoffabgang hauptsächlich durch die Verbrennung von Ammoniak herbeigeführt wird, so war doch auch ganz sicher die schon früher erwähnte zweite Erklärung zulässig, denn man konnte ebenso gut annehmen, dass durch die bei der trockenen Destillation des Zuckers entstehenden Producte die Bildung von Cyansäure hintangehalten oder etwa

gebildetes Cyanat unter Entbindung von **Ammoniak** zersetzt wurde.

Weil man Anfangs der zweiten **Erklärungsweise den** Vorzug gab und vermuthete, der Wassermangel **sei die Hauptursache**, dass ein Theil des Stickstoffes als Cyan zurückbleibe, wurden zunächst Analysen mit sehr trockenem und weiters solche mit wasserhaltigem Natronkalk ausgeführt; diese mussten kleinere, jene grössere Fehler ergeben.

Vierte Versuchsreihe.

Anwendung von sehr trockenem Natronkalk.[1]

Guanidincarbonat.

0·1620 *g* entsprachen 18·8 cm^3. Salzsäure oder 44·14% Stickstoff.

0·1735 *g* entsprachen 19·6 cm^3 Salzsäure oder 42·97% Stickstoff.

0·1610 *g* entsprachen 17·9 cm^3 Salzsäure oder 42·29% Stickstoff.

Fünfte Versuchsreihe.

Anwendung von wasserhaltigem Natronkalk.[2]

a) Guanidincarbonat.

0·1550 *g* entsprachen 18·5 cm^3 Salzsäure oder 45·40% Stickstoff.

0·1445 *g* entsprachen 17·6 cm^3 Salzsäure oder 46·34% Stickstoff.

0·1735 *g* entsprachen 20·5 cm^3 Salzsäure oder 44·94% Stickstoff.

0·2675 *g* entsprachen 32·5 cm^3 Salzsäure oder 46·22% Stickstoff.

0·1405 *g* entsprachen 17·15 cm^3 Salzsäure oder 46·42% Stickstoff.

---

[1] Erhalten durch längeres Erhitzen von dem käuflichen Product bis zum Weichwerden.

[2] Solchen erhielt man durch Mischen von gewöhnlichem Natronkalk mit gleichen Theilen krystallisirten Baryumchlorids oder mit Magnesiumhydroxyd.

b) Saures Biguanidsulfat.

0·2655 *g* entsprachen 24·45 cm^3 Salzsäure oder 35·03% Stickstoff.

0·2600 *g* entsprachen 23·80 cm^3 Salzsäure oder 34·82% Stickstoff.

Der mittlere Fehler betrug bei Anwendung von trockenem Natronkalk 3·52%, bei Anwendung von wasserhaltigem aber bloss 0·64%.

Obwohl diese Versuchsreihen die Richtigkeit der zuletzt erwähnten Erklärungsweise zu bestätigen schienen, liess sich noch immer keine sichere Entscheidung treffen, denn einerseits wäre es möglich, dass cyansaures Alkali oder Calciumcyamid beim Glühen mit starken Basen oder beim Erhitzen im Wasserdampfstrome nur schwierig vollständig zersetzt werden, anderseits könnte man einwenden, dass die mit wasserhältigem Natronkalk erzielten besseren Resultate nicht einer Wirkung des Wasserdampfes auf schwer zersetzliche Stickstoffverbindungen zuzuschreiben wären, sondern dass der Wasserdampf lediglich die Rolle eines indifferenten Gases gespielt habe, welches die Verbrennung des Ammoniaks theilweise hintanhalten musste.

Um über den ersten Punkt Klarheit zu erhalten, wurde die

Sechste Versuchsreihe

angestellt.

1. Man erhitzte circa 0·4 *g* Kaliumcyanat in einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohre zum Glühen und leitete dann durch 10 Minuten eine Menge von Wasserdampf darüber, welche 5 cm^3 flüssigem Wasser entsprach; dabei wurde unter ziemlich heftiger Reaction das früher geschmolzene Salz fest, während Ströme von Ammoniak entwichen. Nun wurde das gebildete Kaliumcarbonat in überschüssiger Säure gelöst und mit Lauge übersättigt; dabei trat eine leichte, aber ganz sicher nachweisbare Entwicklung von Ammoniak auf, welche bewies, dass das Cyanat nur unvollständig zersetzt worden war.

2. Als man rohes Calciumcyamid[1] der gleichen Behandlung unterzog, gelang es ebenfalls nicht, allen Stickstoff in Form

[1] Erhalten durch Glühen von Melam mit Ätzkalk.

von Ammoniak frei zu machen. Beispielsweise wurden 0·313 *g* Calciumcyamid eine Stunde lang geglüht, der Dampf aus 80 cm^3 Wasser darübergeleitet, der Inhalt des Schiffchens dann mit Wasser verrieben, filtrirt, ausgewaschen, das Filtrat mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt und noch 0·25 *g* gelben Niederschlages (Silbercyamid) erhalten.

3. Wenn man Kaliumcyanat oder rohes Calciumcyamid mit Ätzkali im Verhältnisse von 1 : 5 bei schwacher Rothgluth zusammenschmolz und das Product wie unter 1. auf Cyansäure prüfte, so erhielt man jedesmal ein positives Resultat.

Nach all' dem konnte angenommen werden, dass sich der Stickstoffverlust durch die Bildung von cyansaurem Salz oder von Cyamid sehr wohl erklären liesse, namentlich auch, weil man in dem von den Analysen stammenden Natronkalk Spuren von Cyansäure nach dem oben erwähnten Verfahren meistens nachweisen konnte.

War diese Ansicht richtig, so musste aber auch dann ein erheblicher Verlust eintreten, wenn man eine Verbrennung von Ammoniak vollkommen verhütete. Zu diesem Zwecke wurden einige Versuche angestellt, bei denen man das Gemisch Substanz+Natronkalk in einer Wasserstoff- oder ganz reinen Stickstoffatmosphäre erhitzte. Auch hiebei wurde theils mit scharf getrocknetem, theils mit gewöhnlichem Natronkalk gearbeitet, um den Einfluss des Wassers unter den geänderten Bedingungen kennen zu lernen.

Siebente Versuchsreihe.

a) Versuche unter Anwendung eines Stickstoffstromes.

α) Guanidincarbonat.

0·2350 *g* entsprachen 28·75 cm^3 Salzsäure oder 46·53% Stickstoff.

0·2045 *g* entsprachen 25·00 cm^3 Salzsäure oder 46·5% Stickstoff.

0·1870 *g* entsprachen 22·80 cm^3 Salzsäure oder 46·38% Stickstoff.

β) Saures Biguanidsulfat.

0·2410 *g* entsprachen 22·25 cm^3 Salzsäure oder 35·11% Stickstoff.

0·2595 *g* entsprachen 23·90 cm^3 Salzsäure oder 35·03% Stickstoff.

b) Versuche unter Anwendung eines Wasserstoffstromes.

α) Guanidincarbonat.

0·2989 *g* entsprachen 36·25 cm^3 Salzsäure oder 46·14% Stickstoff.

0·2734 *g* entsprachen 33·1 cm^3 Salzsäure oder 46·06% Stickstoff.

β) Saures Biguanidsulfat.

0·2370 *g* entsprachen 21·75 cm^3 Salzsäure oder 34·91% Stickstoff.

Das Fehlermittel beträgt 0·27%.

Die Ergebnisse dieser letzten Versuchsreihe sind mit der Ansicht, dass der Stickstoffabgang in erster Linie durch Bildung von Cyansäure und Cyanamid zu begründen sei, nicht vereinbar, es ist also von den oben angegebenen Erklärungsweisen jene aufrecht zu erhalten, welche die **Verbrennung von Ammoniak als Hauptursache des Stickstoffdeficites** annimmt; wenn auch durch die Entstehung von etwas Cyansäure ein weiterer Verlust höchst wahrscheinlich eintritt, so ist derselbe doch von keinem nennenswerthen Einfluss auf die Brauchbarkeit der Natronkalkmethode.

Dies das Resultat der kleinen Arbeit.

X. SITZUNG VOM 24. APRIL 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft II—III (Februar bis März 1890) des XI. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung des Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau, unter dem Titel: „Die Arterien des verlängerten Markes vom Übergang bis zur Brücke.“

Das w. M. Herr Hofrath v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium begonnene und im Laboratorium des Herrn Prof. Pohl an der k. k. technischen Hochschule in Wien zu Ende geführte Arbeit: „Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins“, von Dr. H. Strache.

Der Vorsitzende, Herr Hofrath Prof. J. Stefan, überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über elektrische Schwingungen in geraden Leitern“.

Herr Dr. Ernst Lecher in Wien überreicht eine Arbeit, betitelt: „Studie über elektrische Resonanzerscheinungen“.

Der Secretär, w. M. Ed. Suess, bespricht die vorläufigen Ergebnisse von Studien, welche von dem k. u. k. Linienschiffs-Lieutenant L. v. Höhnel, von Prof. F. Toula und dem Vortragenden über gewisse Theile des östlichen Afrika gemacht worden sind, und welche demnächst in einer für die Denkschriften bestimmten Abhandlung unter dem Titel: „Grundzüge des Baues des östlichen Afrika“ der kais. Akademie vorgelegt werden sollen.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Zapałowicz, H., Roślinna szata gór Pokucko Marmaroskich. (Pflanzendecke der Pokutisch-Marmaroscher Karpathen.) Krakau, 1889; 8°.

Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins

von

Dr. H. Strache.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität und dem chemischen Laboratorium des Prof. Pohl an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Vor einem Jahre veröffentlichten Dr. G. Goldschmiedt und ich in diesen Sitzungsberichten[1] eine vorläufige Mittheilung über die Orthodicarbonsäuren des Pyridins; Herr Dr. Goldschmiedt hatte die Freundlichkeit, mir anlässlich meines Austrittes aus dem Laboratorium des Herrn Prof. v. Barth die weitere Ausarbeitung dieses Gegenstandes zu überlassen, wofür ich an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Im Folgenden ist zunächst nur die $\beta\gamma$-Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure) in Berücksichtigung gezogen worden, und fasse ich die wesentlichsten Resultate meiner Versuche nachstehend kurz zusammen:

Die Cinchomeronsäure besitzt die Fähigkeit der Anhydridbildung; durch Alkohol wird das Anhydrid in den entsprechenden sauren Ester übergeführt. Durch Erhitzen des neutralen Ammoniumsalzes der Cinchomeronsäure entsteht das Imid. Ähnlich wirken monosubstituirte Amine. Durch Lösen in siedendem Anilin erhält man ein Dianilid, welches beim Erhitzen in das Cinchomeronsäurephenylimid übergeht. In derselben Weise ist eine Verbindung mit zwei Molekülen Phenylhydrazin zu erhalten, welche ebenfalls in der Wärme 1 Molekül Phenylhydrazin abspaltet. Während die Cinchomeronsäure beim Erhitzen unter

[1] Monatsh. f. Chem., X, 156.

sublimirbaren Substanz, wahrscheinlich Isonicotinsäure, gewinnen.

Silbersalz. Die kalte wässerige Lösung des Cinchomeronsäuremonoäthylesters gibt mit Silbernitrat keinen Niederschlag, doch wird derselbe durch Zusatz eines Tropfens Ammoniak hervorgerufen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem sich das Salz schwer löst, kann es in langen Nadeln krystallisirt erhalten werden.

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

0·2174 *g* der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0·2826 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0771 *g* Kohlenstoff, 0·0487 *g* Wasser, entsprechend 0·0054 *g* Wasserstoff und 0·0780 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N\langle^{COOAg}_{COOC_2H_5}$
C	35·5	35·76
H	2·5	2·66
Ag	35·9	35·74

Wird die wässerige Lösung des Esters mit überschüssigem Ammoniak eingedampft, so tritt theilweise Verseifung ein; der erhaltene Syrup, in Wasser aufgenommen, wird durch Silbernitrat weiss gefällt. Heisses Wasser löst diesen Niederschlag nur theilweise auf; der Rückstand besteht aus cinchomeronsaurem Silber, wie die Analyse desselben bewies:

0·2352 *g* Substanz gaben 0·1944 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0530 *g* Kohlenstoff und 0·0220 *g* Wasser, entsprechend 0·0024 *g* Wasserstoff und 0·1327 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N(COOAg)_2$
C	22·6	22·05
H	1·0	0·79
Ag	56·4	56·67

Aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten ein Gemisch von cinchomeronsaurem Silber mit dem Silbersalz des Esters aus.

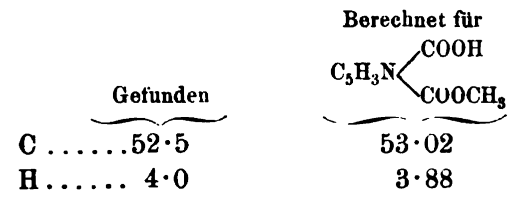
Cinchomeronsäuremonomethylester.

Der Methylester wird auf dieselbe Weise wie der Äthylester unter Anwendung von Methylalkohol erhalten; beim Reinigen durch Auflösen in Chloroform und Eindampfen gelangt man zu einem, erst beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrenden Syrup.

Verbrennungsanalyse:

0·1855 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3573 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0974 *g* Kohlenstoff und 0·0665 *g* Wasser, entsprechend 0·0074 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N\langle^{COOH}_{COOCH_3}$
C	52·5	53·02
H	4·0	3·88

Der Schmelzpunkt des Methylesters liegt bei 152°—154°. Sein Verhalten gegen Wasser und andere Lösungsmittel entspricht vollkommen dem des Äthylesters.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zersetzt er sich schon gegen 170° unter Gasentwicklung. Der Gewichtsverlust entsprach einem Moleküle Kohlensäure.

2·3013 *g* Substanz verloren bei 170—180° 0·5810 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
CO_2	25·24	24·31

Aus dem Rückstande konnte durch Lösen in Alkohol, Entfärben mit Thierkohle, Eindampfen und Umkrystallisiren aus Alkohol neben einem leicht löslichen Syrup schwerer lösliche Nadeln gewonnen werden, die sich beim Erhitzen im Capillarröhrchen gegen 220° bräunten und bei 250° noch nicht geschmolzen waren.

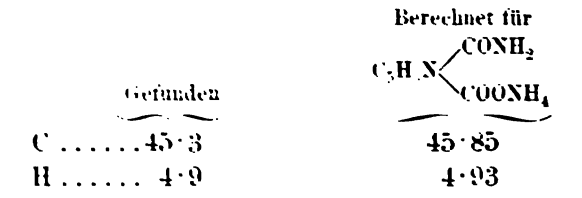
Einwirkung von Ammoniak auf Cinchomeronsäureanhydrid.

Cinchomeronaminsaures Ammonium.

Wie bereits vorläufig mitgetheilt wurde, fällt trockenes Ammoniakgas aus einer heissen benzolischen Lösung von Cinchomeronsäureanhydrid einen weissen voluminösen Niederschlag, der seiner Zerfliesslichkeit halber nicht durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt werden konnte. Es musste daher durch Einleiten eines grossen Überschusses von Ammoniak die Einwirkung zu einer möglichst vollkommenen gemacht werden. Das überschüssige Ammoniak, sowie das Benzol wurde dann durch Abdunsten im Luftpumpenexsiccator vertrieben. Die hinterbleibende rein weisse, leichte, mikrokrystallinische Substanz bestand aus cinchomeronaminsaurem Ammonium, wie nachstehende Analyse beweist:

0·1272 *g* Substanz lieferten 0·2115 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0577 *g* Kohlenstoff und 0·0564 *g* Wasser, entsprechend 0·0063 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N<^{CONH_2}_{COONH_4}$
C	45·3	45·85
H	4·9	4·93

Das Ammoniumsalz sintert bei 50—60° zusammen und schmilzt dann erst bei 228—229°. In Wasser ist es äusserst leicht löslich.

Cinchomeronaminsaures Silber.

Die wässerige Lösung des cinchomeronaminsauren Ammoniums wird durch Silbernitrat weiss gefällt. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Wasser erhält man das cinchomeronaminsaure Silber als mikro-

skopische, weisse, lichtbeständige Nädelchen; in Wasser lösen sie sich schwer.

Eine Verbrennung ergab die folgenden Resultate:

0·2159 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·2427 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0662 *g* Kohlenstoff, 0·0400 *g* Wasser, entsprechend 0·0044 *g* Wasserstoff und 0·0856 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N\langle{}^{CONH_2}_{COOAg}$
C	30·7	30·76
H	2·0	1·84
Ag	39·7	39·53

Da das saure cinchomeronsaure Ammonium

$$C_5H_3N\langle{}^{COONH_4}_{COOH}$$

in Bezug auf Kohlenstoff und Wasserstoff eine sehr ähnliche procentische Zusammensetzung wie das cinchomeronaminsaure Ammonium

$$C_5H_3N\langle{}^{COONH_4}_{CONH_2}$$

besitzt und dieser Übelstand auch bei den entsprechenden Silbersalzen besteht, so war es von Wichtigkeit, um jeden Zweifel zu beseitigen, im cinchomeronaminsauren Silber das Vorhandensein der Gruppe NH_2 thatsächlich nachzuweisen. Es konnte dies leicht durch Erwärmen mit concentrirter Kalilauge geschehen, da hiebei beträchtliche Mengen von Ammoniak entweichen.

Durch Zerlegen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die freie Cinchomeronaminsäure in wässeriger Lösung; beim Eindampfen verwandelt sich jedoch dieselbe unter Wasseraufnahme in saures cinchomeronsaures Ammonium, welches bei

weiterem Eindampfen Ammoniak abspaltet und Cinchomeronsäure hinterlässt. Eine irrthümliche Angabe des Schmelzpunktes 237° der Aminsäure in der vorläufigen Mittheilung ist auf diesen Umstand zurückzuführen. Die wässerige Lösung, bis zur eben beginnenden Krystallisation eingeengt, schied beim Erkalten die secundär gebildete Cinchomeronsäure ab, während aus der Mutterlauge durch Eindunsten in der Kälte über Schwefelsäure das saure Ammoniumsalz in Gestalt eines sich blumenkohlartig ausscheidenden feinkörnigen Krystallmehles erhalten wurde. Im Capillarröhrchen rasch erhitzt, schmolz es bei 205—206° C. unter Aufschäumen, wurde dann wieder fest und zeigte als zweiten Schmelzpunkt 228—230°, woraus zu schliessen ist, dass durch das rasche Erhitzen das Imid entstanden war. Anders verhält es sich jedoch im Luftbade bei 125—135°, es spaltet bei dieser Temperatur gerade wie beim Eindampfen der wässerigen Lösung langsam (innerhalb 15—20 Stunden) alles Ammoniak ab und hinterlässt freie Cinchomeronsäure (Sm: 245—247° unter Gasentwicklung).

Die Analysenresultate der beiden Producte stimmten mit den berechneten überein.

Cinchomeronsäure:

0·2019 *g* Substanz gaben 0·3723 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1015 *g* Kohlenstoff und 0·0605 *g* Wasser, entsprechend 0·0067 *g* Wasserstoff.

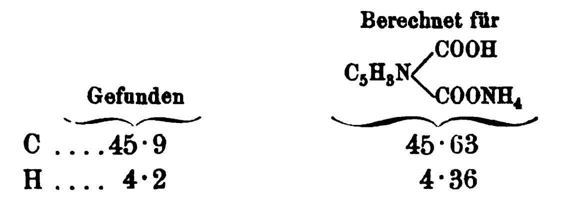
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N(COOH)_2$
C	50·2	50·28
H	3·3	3·00

Saures Ammoniumsalz:

0·2109 *g* der bei 95° getrockneten Substanz gaben: 0·3550 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0968 *g* Kohlenstoff und 0·0799 *g* Wasser, entsprechend 0·0089 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N\langle{}^{COOH}_{COONH_4}$
C	45·9	45·63
H	4·2	4·36

Zur Controle dieser Verhältnisse stellte ich saures, cinchomeronsaures Ammonium durch Auflösen von Cinchomeronsäure in der berechneten Menge titrirter Ammoniaklösung bei gelinder Wärme und Eindunsten über Schwefelsäure dar. Sämmtliche Eigenschaften desselben bewiesen die Identität mit dem aus der Cinchomeronaminsäure erhaltenen Salze. Ebenso verlor es im Luftbade bei 130° Ammoniak und der Rückstand hatte die Zusammensetzung und den Schmelzpunkt der Cinchomeronsäure.

0·2264 *g* Substanz gaben 0·4172 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1138 *g* Kohlenstoff und 0·0656 *g* Wasser, entsprechend 0·0073 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_4$
C	50·3	50·28
H	3·2	3·00

Cinchomeronsäureimid.

Beim Erhitzen des oben beschriebenen cinchomeronaminsauren Ammoniums im Luftbade auf circa 120° tritt unter Sintern und Bräunung leicht Verlust von Wasser und Ammoniak ein nach der Gleichung

$$C_5H_3N\langle{}^{CONH_2}_{COONH_4} = C_5H_3N\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH + NH_3 + H_2O.$$

0·1771 *g* Substanz lieferten 0·0351 *g* Wasser + Ammoniak.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
$NH_3 + H_2O$	19·8	19·14

Der Rückstand besteht aus Cinchomeronsäureimid und lässt sich durch Sublimation leicht reinigen. Man erhält ein nahezu weisses Sublimat, das bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung zeigte.

0·1923 *g* Substanz gaben 0·4003 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1092 *g* Kohlenstoff und 0·0465 *g* Wasser, entsprechend 0·0052 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N\langle{CO \atop CO}\rangle NH$
C	56·8	56·72
H	2·7	2·71

Einfacher lässt sich das Imid durch Erhitzen des neutralen cinchomeronsauren Ammoniums erhalten. Dieses schmilzt bei 210° unter heftiger Ammoniakentwicklung, erstarrt wieder und schmilzt dann zum zweiten Male bei 228—229°; durch Sublimation gereinigt ergab es bei der Verbrennungsanalyse folgende Zahlen:

I. 0·1768 *g* Substanz lieferten 0·3652 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0996 *g* Kohlenstoff und 0·0448 *g* Wasser, entsprechend 0·0050 *g* Wasserstoff.

II. 0·2371 *g* Substanz gaben 39·4 *cm*³ Stickstoff bei 21° C. und 744·7 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet
C	56·3	—	56·72
H	2·8	—	2·71
N	—	18·54	18·97

Es schmilzt glatt und ohne Zersetzung bei 229—230° und sublimirt in Form baumähnlich aneinander gereihter oft centimeterlanger Nadeln. Es löst sich mässig in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus unverändert in mikroskopischen, con-

centrisch zu Warzen vereinigten Nadeln aus. Schwer löslich ist das Imid in Äther und Chloroform.

In siedendem Wasser löst es sich, jedoch nicht ohne Veränderung; wendet man möglichst wenig Wasser an und kocht man nur bis zur vollkommenen Lösung, so krystallisirt beim Erkalten ein Theil des Imides unverändert aus, kocht man längere Zeit und wendet man mehr Wasser an, so tritt dies nicht ein und die Lösung enthält dann Cinchomeronaminsäure, saures cinchomeronsaures Ammonium und Cinchomeronsäure. Die beiden letzteren lassen sich, wie bereits erwähnt, vermittelst ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit in Wasser leicht von einander trennen. Die leichter lösliche Substanz zeigte wieder alle Eigenschaften des oben beschriebenen sauren cinchomeronsauren Ammoniums. Der Gewichtsverlust bei längerem Erhitzen desselben auf 150° liess wieder auf den Verlust von ein Molekül Ammoniak schliessen; es hinterblieb Cinchomeronsäure.

0·2065 *g* Substanz verloren bei 150° 0·0199 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet nach der Gleichung $C_5H_3N(COOH)_2.NH_3 = C_7H_5NO_4 + NH_3$
NH_3	9·6	9·26

Die zurückgebliebene Substanz wurde direct für die Analyse I verwendet, zur Analyse II wurde diese aus Wasser umkrystallisirt.

I. 0·1866 *g* Substanz gaben 0·3446 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0940 *g* Kohlenstoff und 0·0563 *g* Wasser, entsprechend 0·0062 *g* Wasserstoff.

II. 0·1918 *g* Substanz lieferten 0·3519 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0960 *g* Kohlenstoff und 0·0530 *g* Wasser, entsprechend 0·0059 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

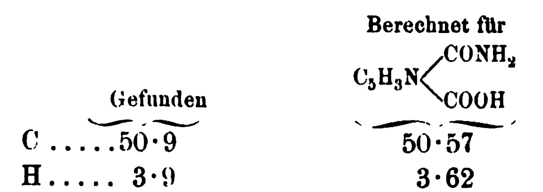
	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_7H_5NO_4$
C	50·4	50·1	50·28
H	3·3	3·1	3·00

Die Cinchomeronaminsäure konnte ich dagegen nur einmal aus der wässerigen Lösung des Imides erhalten, sie krystallisirte beim Erkalten derselben in Form verfilzter mikroskopischer Nädelchen, die beim raschen Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 229° unter Gasentwicklung schmolzen. Bei sehr langsamem Erwärmen trat schon gegen 204° unter Aufschäumen Verflüssigung ein; die wieder erstarrte Schmelze gab dann den zweiten Schmelzpunkt 227—228°.

In Wasser ist die Säure leicht löslich, schwerer in Alkohol. Die Verbrennung ergab mit den berechneten übereinstimmende Zahlen.

0·1841 *g* Substanz (bei 110° getrocknet) lieferten 0·3440 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0938 *g* Kohlenstoff und 0·0642 *g* Wasser, entsprechend 0·0071 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N\langle{}^{CONH_2}_{COOH}$
C	50·9	50·57
H	3·9	3·62

Wird das Cinchomeronsäureimid in Alkohol gelöst, ungefähr das gleiche Volum Äther zugesetzt, ebenso Natrium (auf ein Molekül Imid ein Atom Natrium) in Alkohol gelöst und mit demselben Volum Äther gemengt, so entsteht beim Vermischen dieser beiden Lösungen entweder sogleich eine gallertartige, oder erst nach einigem Stehen eine krystallinische Ausscheidung der Imidnatriumverbindung. An der Luft zerfliesst dieselbe sehr rasch und konnte desshalb nicht der Analyse unterworfen werden.

Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak (bei 0° gesattigt) im geschlossenen Rohr auf 110° geht das Imid in einen bei 175° unter Aufschäumen schmelzenden Körper über, der bei weiterem Erhitzen wieder erstarrt und dann den Schmelzpunkt des Imids (228—230°) zeigte. Wahrscheinlich liegt hier das Cinchomeronsäureamid $C_5H_3N\langle{}^{CONH_2}_{CONH_2}$ vor.

Cinchomeronsäuredianilid.

Cinchomeronsäure löst sich in ungefähr der vierfachen Menge Anilin allmälig auf, die braune Lösung erstarrt nach dem Vertreiben des Anilinüberschusses am Wasserbade concentrisch krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (vier Theile Alkohol, 1 Theil Wasser) und Waschen der Krystalle mit wenig absolutem Alkohol, eventuell durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man schwach gelblich gefärbte Nädelchen vom Schmelzpunkt 199—206°.

Die Analyse ergab die folgenden Resultate:

I. 0·2354 *g* der bei 80—90° getrockneten Substanz gaben 0·6183 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1686 *g* Kohlenstoff und 0·1030 *g* Wasser, entsprechend 0·0114 *g* Wasserstoff.

II. 0·2685 *g* Substanz gaben 34·0 cm^3 Stickstoff bei 22·0° C. und 736·0 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_3N(CO.NHC_6H_5)_2$
	I.	II.	
C	71·6	—	71·89
H	4·9	—	4·78
N	—	13·87	13·25

Das Cinchomeronsäuredianilid ist unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, schwer löslich in verdünnter Salzsäure, leicht in concentrirter, ebenso schon in der Kälte leicht löslich in Alkohol, mässig in Benzol und Chloroform, spurenweise in Äther.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt spaltet es ein Molekül Anilin ab.

Cinchomeronsäurephenylimid.

Durch Sublimation des Cinchomeronsäuredianilids wurden unter Entweichen von Anilin lange, gelbliche Nadeln gewonnen, die gegen 210° erweichten und bei 212—215·5° schmolzen. Sie zeigten die Zusammensetzung eines Cinchomeronsäureimids, in welchem das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom durch die Phenylgruppe ersetzt ist.

I. 0·2036 *g* Substanz gaben 0·5223 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1424 *g* Kohlenstoff und 0·0694 *g* Wasser, entsprechend 0·0077 *g* Wasserstoff.

II. 0·1632 *g* Substanz gaben 0·4168 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1137 *g* Kohlenstoff und 0·0568 *g* Wasser, entsprechend 0·0063 *g* Wasserstoff.

III. 0·3166 *g* Substanz lieferten 36·0 *cm*³ Stickstoff bei 19·0° C. und 741·0 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_5H_3N\langle {CO \atop CO} \rangle N.C_6H_5$
	I.	II.	III.	
C	69·9	69·7	—	69·61
H	3·8	3·9	—	3·58
N	—	—	12·73	12·53

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in heissem Alkohol, schwer in heissem Wasser, kaltem Alkohol und Äther; aus letzterem krystallisirt sie in feinen glänzenden Nadeln. Verdünnte Salzsäure oder Kalilauge lösen sie in der Hitze leicht.

Die wässerige Lösung hinterlässt beim Eindampfen Cinchomeronsäure (Sm: 251—253).

Cinchomeronsäurediphenylhydrazid.

Siedendes Phenylhydrazin löst leicht Cinchomeronsäure auf; aus der rothbraun gefärbten Lösung wird durch Zusatz von Äther manchmal sogleich, manchmal erst nach einigem Stehen ein gelber, flockiger, krystallinischer Niederschlag gefällt; durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet, besitzt er die nachstehende, mit der berechneten übereinstimmende Zusammensetzung:

0·2008 *g* Substanz lieferten 0·4830 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1317 *g* Kohlenstoff und 0·0892 *g* Wasser, entsprechend 0·0099 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N(CO.N_2H_2C_6H_5)_2$
C	65·6	65·66
H	4·9	4·91

Das Cinchomeronsäurediphenylhydrazid löst sich leicht in verdünnten Säuren und Alkalien, mässig in Alkohol (durch Wasser nicht fällbar), aus welchem es in büschelförmig vereinigten feinen Nadeln krystallisirt. Schwer löslich ist es in Wasser und Äther, etwas leichter in Benzol.

Cinchomeronsäurephenylhydrazid.

Schon bei 100—110° erleidet das beschriebene Diphenylhydrazid unter geringer Dunkelfärbung Zersetzung. Der hiebei eintretende Gewichtsverlust entsprach der Abgabe eines Moleküles Phenylhydrazin:

0·5806 *g* Substanz verloren bei 100—110° 0·1765 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet nach der Gleichung $C_{19}H_{17}N_5O_2 = C_6H_8N_2 + C_{13}H_9N_3O_2$
Gewichtsverlust	30·4	31·13

Die Analyse bewies die Richtigkeit der Formel $C_{13}H_9N_3O_2$

I. 0·1653 *g* Substanz gaben 0·3942 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1075 *g* Kohlenstoff und 0·0612 *g* Wasser, entsprechend 0·0068 *g* Wasserstoff.

II. 0·1700 *g* Substanz lieferten 26·3 cm^3 Stickstoff bei 17·5° C und 730·0 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	65·0	—	65·27
H	4·1	—	3·77
N	—	17·23	17·62

Die Verbindung schmilzt oberhalb 260°, sublimirt aber schon in geringerer Wärme in Gestalt eines citronengelben Pulvers. Sie löst sich schwer in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in verdünnter Salzsäure oder verdünnter Natronlauge, durch Zusatz von mehr concentrirter Natronlauge entsteht eine in Wasser wieder lösliche Trübung.

Bezüglich ihrer Constitution sind die beiden Formeln:

$$C_5H_3N\begin{matrix} \diagup CO-N.C_6H_5 \\ | \\ \diagdown CO-NH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_5H_3N\begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} N-NH.C_6H_5$$

möglich.

SITZUNGSBERICHTE

DER

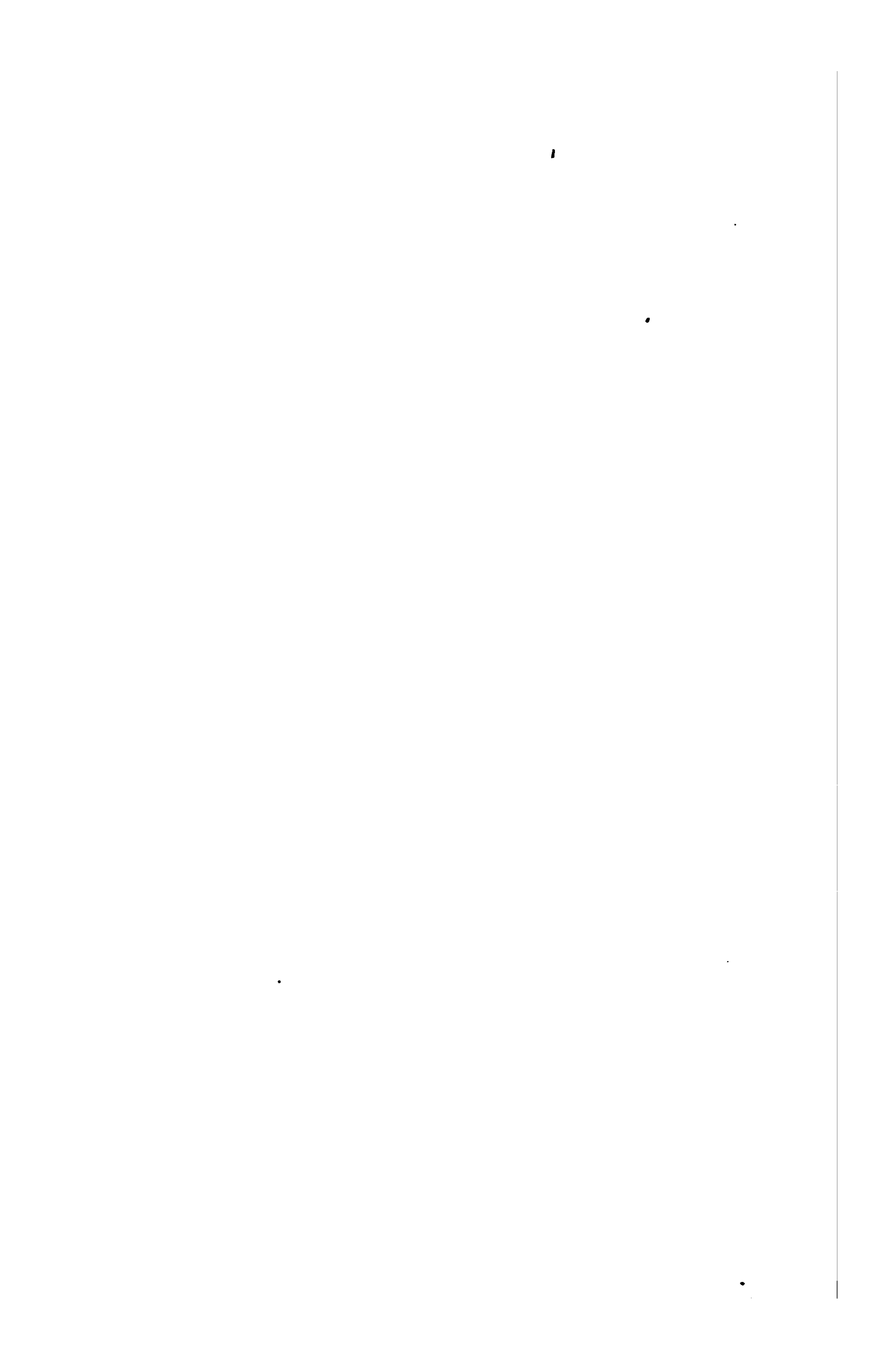
KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. V. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.



XI. SITZUNG VOM 8. MAI 1890.

Seine Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter setzt die kaiserliche Akademie mit hohem Erlasse vom 25. April l. J. in Kenntniss, dass Seine kaiserliche Hoheit der durchlauchtigste Herr Erzherzog-Curator in der diesjährigen feierlichen Sitzung am 21. Mai erscheinen und dieselbe mit einer Ansprache eröffnen werde.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der oberösterreichischen Statthalterei vorgelegten Tabellen und graphischen Darstellungen über die Eisbildung auf der Donau während des Winters 1889/90 in den Pegelstationen Aschach, Linz und Grein.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner in Wien übersendet eine Arbeit: „Beobachtungen, betreffend die elektrische Natur der atmosphärischen Niederschläge“, von den Herren J. Elster und H. Geitel, Oberlehrern am herzoglichen Gymnasium zu Wolfenbüttel.

Herr Prof. Dr. G. Haberlandt übersendet eine im botanischen Institute der k. k. Universität zu Graz ausgeführte Arbeit, betitelt: „Die Reservestoffbehälter der Knospen von *Fraxinus excelsior*“, von Herrn Ferdinand Schaar.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Zur Theorie einer Gattung windschiefer Flächen“, von Prof. A. Sucharda an der k. k. Staatsmittelschule in Tabor.

2. „Über Plancurven vierter Ordnung vom Geschlechte Eins“, von Prof. W. Binder an der Landes-oberrealschule in Wiener-Neustadt.

Ferner legt der Secretär eine von Herrn H. Prohazka in Buchberg behufs Wahrung der Priorität eingesendete Mittheilung: Beschreibung und Zeichnung seiner Erfindung einer hydraulisch-atmosphärischen Maschine vor.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak berichtet über eine Arbeit des Herrn Prof. C. Dölter in Graz: „Versuche über die Löslichkeit der Minerale“.[1]

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Herrn Regierungsrathes Prof. Dr. F. Mertens in Graz, betitelt: „Die Invarianten dreier quaternären quadratischen Formen“.

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Abhandlung von Dr. J. M. Eder, Director der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien: „Über das sichtbare und ultraviolette Emissionsspectrum schwach leuchtender verbrennender Kohlenwasserstoffe (Swan'sches Spectrum) und der Oxyhydrogenflamme (Wasserdampfspectrum)“.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsoberrealschule im II. Bezirk von Wien: „Neue Eiweissreactionen“, von C. Reichl.

Das c. M. Herr Prof. A. Schrauf in Wien überreicht folgende Mittheilung: „Über die thermische Veränderung der Brechungsexponenten des prismatischen Schwefels“.

Herr Prof. Dr. Franz Toula überreicht eine Arbeit des Herrn G. N. Zlatarski in Sofia, welche betitelt ist: „Ein geologischer Bericht über die Srednja Gora zwischen den Flüssen Topolnica und Strema“.

Neue Eiweissreactionen

von

C. Reichl.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsoberrealschule
im II. Bezirke von Wien.

Im vorigen Jahre[1] zeigte ich, dass Eiweisskörper mit alkoholischer Benzaldehydlösung, verdünnter Schwefelsäure[2] und Ferrisulfat blaue Farbenreactionen liefern. Eine ähnliche Wirkung constatirte ich für den Salicylaldehyd, doch wandte ich damals bei den bezüglichen Versuchen statt des Ferrisalzes Eisenvitriol an. Wird die Reaction mit Salicylaldehyd bei gewöhnlicher oder nicht zu hoher Temperatur ausgeführt, so zeigt es sich, dass sie ebenfalls Ferrisulfat in Anspruch nimmt.

Versuche, noch weitere aromatische Aldehyde oder Derivate derselben zu Farbenreactionen der Eiweisskörper heranzuziehen, waren von günstigem Erfolg begleitet. Von den nicht aromatischen Aldehyden wirkt das Furfurol in dem angedeuteten Sinne.

Ehe die neuen Aldehydreactionen der Eiweisskörper zur Beschreibung gelangen, sollen zunächst nachträglich gemachte Beobachtungen hinsichtlich der eingangs genannten Reactionen Erwähnung finden.

1. Die Reaction mit Benzaldehyd.

Das Ferrisulfat spielt bei dieser Reaction die Rolle eines Oxydationsmittels, denn es kann durch sehr verdünnte Salpeter-

---

[1] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Bd. XCVIII. Abth. II. Mai 1889.

[2] Unter dieser Bezeichnung ist bei allen angeführten Reactionen ein Gemenge von gleichen Raumtheilen Säure und Wasser zu verstehen.

säure, Quecksilberoxyd und andere sauerstoffabgebende Körper ersetzt werden. Es lässt auch eine Substitution durch Ferri-, Gold- oder Platinchlorid und Ferricyankalium zu.

Das blaue Condensationsproduct, welches aus Eieralbumin bei der Reaction mit Benzaldehyd hervorgeht, zeigt im Spectrum einen Absorptionsstreifen bei *D*.

Es muss als Verbindung einer Farbbase mit Schwefelsäure aufgefasst werden, da es durch Basen unter Ausscheidung eines bräunlichweissen Niederschlages zerlegt wird, der von Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure, mit blauer oder blaugrüner Farbe aufgenommen wird. Die salpetersauere Lösung wird bald gelb bis braun; auch die essigsauere ist nicht sehr beständig. Der bräunlichweisse Niederschlag ist auch in Alkalien, und zwar mit gelblicher Farbe löslich.

Es ist Hoffnung vorhanden, die Farbbase des blauen Condensationsproductes so rein zu gewinnen, um sie analysiren zu können.

Die Reaction mit Benzaldehyd scheint von der Skatolgruppe des Eiweissmoleculs veranlasst zu werden, denn der genannte Aldehyd gibt sowohl mit Indol — das Präparat verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Dr. E. Salkowski in Berlin — als mit Skatol Farbenreactionen. Versetzt man eine verdünnte alkoholische Lösung von Skatol mit einprocentiger alkoholischer Benzaldehydlösung und schichtet Ferrisulfat haltende, verdünnte Schwefelsäure darunter, so tritt nach einigem Stehen eine blauviolette Zone auf, die sich immer mehr ausbreitet. Indol liefert unter denselben Verhältnissen eine braunrothe Flüssigkeit.

Das erwähnte Condensationsproduct des Skatols wird durch Basen zerlegt; auf Zusatz von Schwefelsäure resultirt wieder eine blauviolette Lösung.

Benzylalkohol und Harze mit Benzylestern, z. B. Peru- und Tolubalsam, sind im Vereine mit verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat ebenfalls zu Eiweissreactionen zu verwenden. Man erzielt dabei blaugrüne, beziehungsweise blauviolette Farbenerscheinungen.

Mit Amygdalin wurden unter den angedeuteten Bedingungen keine Farbenreactionen erhalten, wohl aber bei Anwendung stärkerer Schwefelsäure.

2. Die Reaction mit Salicylaldehyd.

Liegen die Eiweisskörper im festen Zustande vor, so versetzt man sie in einem Proberohre oder auf einem Uhrglase mit einem Tropfen einer 0·5%igen alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd, lässt den Alkohol verdunsten und fügt dann mehrere Tropfen Ferrisulfat haltende, verdünnte Schwefelsäure hinzu. Nach kurzer Zeit erscheinen Eier-, Blut- und Pflanzenalbumin, Blutfibrin und Caseïn violblau, Legumin braunviolett, Pflanzenfibrin braungelb gefärbt. Schafwolle und thierische Haut nehmen unter denselben Bedingungen eine blauviolette Färbung an. Nach einiger Zeit lösen sich die entstandenen Producte unter Beibehaltung der Farbe auf.

Die aus Eieralbumin resultirende violblaue Lösung weist einen Absorptionsstreifen zwischen *C* und *D* auf. Sie enthält ebenfalls eine Farbbase.

Um Lösungen von Eiweiss mit Hilfe dieser Reaction zu prüfen, versetzt man sie mit einem Tropfen alkoholischer Salicylaldehydlösung der erwähnten Stärke, fügt ein gleiches Volumen concentrirte Schwefelsäure unter Abkühlung und ohne Umschütteln, endlich einen Tropfen Ferrisulfatlösung hinzu. Je nach dem Verdünnungsgrade nimmt die Reaction kürzere oder längere Zeit in Anspruch, worauf eine blaue bis violette Zone wahrzunehmen ist.

Die Reaction mit Salicylaldehyd scheint die Skatolgruppe des Eiweissmoleculs anzuzeigen, da zwischen Skatol und dem genannten Aldehyd eine violette Lösung zu Stande kommt, wenn die Einwirkung unter analogen Bedingungen wie beim vorangehenden Aldehyd erfolgt.

Das Öl von *Spiraea ulmaria* gibt mit Eiweisskörpern dieselben Reactionserscheinungen wie der Salicylaldehyd. Von Salicin, Populin und Saligenin gilt dasselbe, nur sind die Erscheinungen schwächer und beanspruchen längere Zeit.

3. Die Reaction mit Anisaldehyd.

Die Isomeren des Salicylaldehyds standen nicht zur Verfügung, um versuchen zu können, ob sie mit Eiweisskörpern

Farbenreactionen liefern, dafür aber der Methyläther des Paraoxybenzaldehyds, der Anisaldehyd.

Die Reactionen werden wie im früheren Falle ausgeführt: Eier- und Pflanzenalbumin, sowie Caseïn werden dabei violett, Blutalbumin und Schafwolle violettroth, Blutfibrin blau, Legumin braunviolett, Pflanzenfibrin röthlichgelb. Diese Färbungen treten rascher ein, als die durch die beiden vorangehenden Aldehyde bewirkten.

Die aus Eieralbumin hervorgehende violette Lösung lässt einen Absorptionsstreifen zwischen *D* und *F* erkennen. Sie enthält auch eine Farbbase.

Der Anisaldehyd gibt mit Skatol in Gegenwart von Ferrisulfat haltender Schwefelsäure ein violettes, mit Indol ein röthlichgelbes Condensationsproduct. Das erstere stimmt in der Färbung mit den Eiweissreactionen des Anisaldehyds überein; sonach zeigt derselbe die Skatolgruppe des Eiweissmoleculs an.

Anethol, Anis-, Esdragon-, Sternanis- und Fenchelöl reagiren mit Eiweisskörpern in schwächerem Masse wie der Anisaldehyd. Ersetzt man bei diesen Reactionen das Ferrisulfat durch Quecksilberoxyd, so werden die Färbungen intensiver.

4. Die Reaction mit Vanillin.

In Ermanglung von Dioxybenzaldehyden ohne Methoxylgruppe wurde das Vanillin zu Eiweissreactionen verwandt. Die Ausführung der Reactionen kann wie in den vorangehenden Fällen erfolgen. Es treten dabei folgende Färbungen auf: roth, dann violett bis veilchenblau bei Eieralbumin, violett bis blauviolett bei Blut- und Pflanzenalbumin, Caseïn und Blutfibrin, violett bei Schafwolle und thierischer Haut, braunroth bei Legumin, blassviolett bei Pflanzenfibrin.

Die veilchenblaue, aus Eieralbumin hervorgehende Lösung lässt einen Absorptionsstreifen bei *D* wahrnehmen. Sie enthält eine Farbbase, welche an Schwefelsäure gebunden ist.

Das Vanillin liefert sowohl mit einigen Spaltungsproducten der Eiweisskörper wie auch mit anderen Verbindungen Farbenreactionen. Zur Erklärung seiner Eiweissreaction gibt das Skatol Aufschluss, denn es liefert mit Vanillin in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat eine violette Färbung.

Mit Indol und Schwefelsäure gibt es eine rothe Farbenreaction, wie Singer[1] nachwies.

Die Reaction der Eiweissstoffe mit Vanillin kann von einigen Körpern, wie Pyrogallussäure und Phloroglucin, mit denen es, wie Etti[2] zeigte, in Gegenwart von Säuren farbige Condensationsproducte liefert, beeinträchtigt werden.

Vanillinhaltige Pflanzenproducte, wie Vanille, Benzoë, *Asa foetida*, reagiren mit Eiweissstoffen wie das Vanillin.

Das Vanillin entsteht durch Oxydation von Coniferin[3] und Eugenol.[4] Da das Coniferin mit Schwefelsäure allein eine blaue Färbung gibt, so konnte es zu Eiweissreactionen nicht herangezogen werden, wohl aber das Eugenol. Dasselbe liefert mit Eier-, Blut- und Pflanzenalbumin, Caseïn und Blutfibrin bei gleichzeitiger Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat blaugrüne bis grüne Färbungen.

Singer[5] wies nach, dass Holz bei andauerndem Kochen mit Wasser Vanillingeruch wahrnehmen lässt, weshalb er das Vanillin als steten Bestandtheil des Holzes betrachtet. Dieser Umstand brachte mich auf den Gedanken, Holz als Reagens für Eiweiss anzuwenden. Löst man Eieralbumin in verdünnter, mit etwas Ferrisulfat versetzter Schwefelsäure auf, fügt Fichtenholzspäne hinzu und erhitzt im Wasserbade oder lässt längere Zeit stehen, so werden die Holztheilchen anfangs grün, endlich dunkel gefärbt, während die Flüssigkeit eine violette Färbung annimmt. Die Farbe der Flüssigkeit ist wahrscheinlich der Einwirkung von Vanillin auf Eiweiss, die Färbung der Sägespäne hingegen dem Einflusse der Schwefelsäure zuzuschreiben, da Säuren, wie v. Höhnel[6] u. a. beobachteten, Holz grün färben. Wird bei dem angeführten Versuche Ferrisulfat weggelassen, so resultirt keine violette, sondern eine braungelbe Flüssigkeit.

---

[1] Monatshefte f. Chem. Bd. 3, 395—410.
[2] " " " Bd. 3. 637—644.
[3] Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 7, 608.
[4] " " " " " Bd. 10. 1907.
[5] Monatshefte f. Chem. Bd. 3, 395—410.
[6] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Bd. LXXVI. Abth. I. November 1877.

Bekanntlich färbt Indol in alkoholischer Lösung Fichtenholz bei Anwesenheit von Säuren kirschroth. Diese Thatsache liess mich vermuthen, dass bei der Eiweissreaction mit Holzsubstanz die Skatolgruppe betheiligt sei. Versuche scheinen diese Ansicht zu bestätigen. Befeuchtet man Sägespäne mit alkoholischer Skatollösung und setzt verdünnte Schwefelsäure und Ferrisulfat hinzu, so werden dieselben gelbroth, schliesslich violett. Am besten lässt sich die violette Färbung erkennen, wenn man die Sägespäne nachträglich mit Wasser versetzt. Sonach tritt bei der Reaction des Skatols mit Holzsubstanz dieselbe Färbung ein, wie bei der vorhin erwähnten Einwirkung von Eiweiss auf Holz.

5. Die Reaction mit Piperonal.

Der Methylenäther des Protocatechualdehyds, das Piperonal, zeigt in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat ein ähnliches Verhalten gegen Eiweisssubstanzen wie das Vanillin. Die dabei auftretenden Färbungen sind: violblau bei Eier-, Blut- und Pflanzenalbumin, Caseïn und Blutfibrin, braunviolett bei Legumin und blassviolett bei Pflanzenfibrin. Schafwolle und thierische Haut werden violett gefärbt.

Die Spectralerscheinungen der aus Eieralbumin hervorgehenden farbigen Lösung stimmen mit denen der früheren Reaction überein. Dasselbe gilt auch hinsichtlich der chemischen Natur dieses Productes.

Das Piperonal vermag ebenfalls die Skatolgruppe des Eiweissmolecüls anzuzeigen.

6. Die Reaction mit *p*-Cuminaldehyd.

Die Farbenerscheinungen, welche der genannte Aldehyd mit Eiweisskörpern unter den Bedingungen der früheren Reactionen liefert, sind nicht sehr beachtenswert. Eier-, Blut- und Pflanzenalbumin, Blutfibrin und Caseïn nehmen dabei blaugrüne Färbungen an, die besonders beim Auswaschen mit

Wasser hervortreten. Pflanzenfibrin und Legumin scheinen sich gegen Cuminaldehyd indifferent zu verhalten.

Das Römischkümmelöl zeigt gegen Eiweisskörper ein ähnliches Verhalten wie der erwähnte Aldehyd.

7. Die Reaction mit Zimmtaldehyd.

Eier-, Blut- und Pflanzenalbumin, Blutfibrin und Caseïn werden von Zimmtaldehyd, verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat intensiv gelbbraun gefärbt und zeigen beim Auswaschen mit Wasser einen blauen bis grünen Farbenton; Legumin und Pflanzenfibrin liefern unter diesen Bedingungen keine charakteristischen Reactionen.

Mischt man alkoholische Lösungen von Zimmtaldehyd und Skatol und setzt verdünnte Schwefelsäure, die etwas Ferrisulfat enthält, ohne Umschütteln hinzu, so gibt sich nach einigem Stehen eine braune und darüber eine blaugrüne Farbenzone kund. Der Zimmtaldehyd wird sonach bei seiner Eiweissreaction die Skatolgruppe andeuten.

Das Zimmtöl reagirt mit Eiweisskörpern in ähnlicher Weise wie der reine Zimmtaldehyd.

8. Die Reaction mit Furfurol.

Acet-, Butyraldehyd und Valeraldehyd vermögen mit Eiweisskörpern in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat keine besonderen Farbenreactionen zu liefern, wohl aber das Furfurol, das zu diesem Zwecke in $0 \cdot 5^0/_0$iger alkoholischer Lösung benutzt wurde. Die dabei wahrgenommenen Färbungen der im festen Zustande in Anwendung gekommenen Eiweissstoffe sind: violett, dann blaugrün bei Eieralbumin; violettroth, später blaugrün bei Pflanzenalbumin; blauviolett, schliesslich blaugrün bei Blutalbumin; braun, später blau bei Blutfibrin; braungelb, dann blaugrün bei Caseïn; gelblich bei Pflanzenfibrin und bräunlich bei Legumin.

Die violette Lösung, welche aus Eieralbumin bei der Reaction mit Furfurol hervorgeht, zeigt einen Absorptionsstreifen bei *D*. Sie gibt mit Ammoniak einen gelblichweissen Niederschlag,

welcher von Schwefelsäure nicht mit violetter Farbe aufgenommen wird.

Wie die Versuche von Baeyer[1], Stenhouse[2]. Schiff[3], Mylius[4] und L. v. Udránszky[5] zeigen, liefert das Furfurol sowohl mit Zerlegungsproducten der Eiweissstoffe wie mit zahlreichen anderen Verbindungen Farbenerscheinungen. Der letzterwähnte Forscher benutzte es in 0·5%iger wässeriger Lösung im Vereine mit concentrirter Schwefelsäure zu einer grossen Zahl von Farbenreactionen. Es hat sonach keine Bedeutung als Eiweissreagens.

Da es mit Skatol reagirt und damit bei Anwesenheit von verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat eine rothbraune Färbung gibt, so zeigt es bei seiner Eiweissreaction wahrscheinlich die Skatolgruppe an.

Schlussbemerkungen.

Die vorstehenden Reactionen lehren, dass hauptsächlich aromatische Aldehyde mit Eiweisskörpern in Gegenwart von nicht zu concentrirter Schwefelsäure und schwachen Oxydationsmitteln Farbenerscheinungen geben. Von den anderweitigen Aldehyden ist blos für das Furfurol ein ähnliches Verhalten constatirt worden. Die in Betracht gekommenen aromatischen Aldehyde erschöpfen keineswegs die Zahl der bekannten Verbindungen dieser Gruppe. Es dürften sonach die angeführten Aldehydreactionen der Eiweisskörper noch durch weitere vermehrt werden.

Hinsichtlich der Art und Intensität der Färbungen sind die neuen Eiweissreactionen beachtenswerth. Leicht erkennbare Färbungen treten bei der Reaction mit Benzaldehyd (blau bis blaugrün), Salicylaldehyd (blau bis violett), Piperonal (veilchen-

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. V, 26.

[2] Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CLVII, 97.

[3] „ „ „ „ „ Bd. CCI. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, 540.

[4] Zeitschr. f. physiolog. Chem. Bd. XI, 492.

[5] „ „ „ „ Bd. XII, 355.

blau), Vanillin (violett bis veilchenblau) und Anisaldehyd (violett bis blauviolett) ein, die von Furfurol, Cuminol und Zimmtaldehyd herrührenden haben geringeren Werth, weil sie nicht immer einheitlich sind. Piperonal, Vanillin, Salicyl-, Benz- und Anisaldehyd verursachen die stärksten Färbungen, Zimmtaldehyd und Cumino schwächere, Furfurol die schwächsten.

Die neuen Reactionen zeigen nicht alle Individuen der Eiweisskörper mit gleicher Schärfe an, zumal sie Legumin und Pflanzenfibrin nur schwierig oder gar nicht erkennen lassen. Der Grund dieser Erscheinung dürfte darin liegen, dass die Aldehyde bei ihren Eiweissreactionen einen bestimmten Atomcomplex, der in den verschiedenen Proteïnsubstanzen nicht in gleichem Masse vorkommt, anzeigen.

Die in Betracht gekommenen aromatischen Aldehyde liefern mit den verschiedenartigen nicht aromatischen Spaltungsproducten der Eiweisssubstanzen unter den Bedingungen ihrer Eiweissreactionen keine farbigen Condensationsproducte, wohl aber mit einigen aromatischen Zersetzungsproducten, wovon man bekanntlich 3 Gruppen unterscheidet: 1. die Phenolgruppe (Phenol, Kresole, Tyrosin), 2. die Phenylgruppe (Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure) und 3. die Indolgruppe (Indol, Skatol, Skatolcarbonsäure.

Mit Phenolen geben zwar die aromatischen Aldehyde in Gegenwart von Schwefelsäure und Ferrisulfat gefärbte Condensationsproducte, aber dieselben haben saueren Charakter und vereinigen sich mit Basen zu neuen gefärbten Verbindungen, während die farbigen Producte der Aldehydreactionen der Eiweisskörper eine Farbbase enthalten. Die Phenolgruppe des Eiweissmolecüls kann sonach diese Reactionen nicht bewirken.

Die aromatischen Aldehyde geben auch mit Vertretern der 3. Gruppe der Spaltungsproducte der Eiweissstoffe, z. B. Indol und Skatol, gefärbte Verbindungen, wovon die vom Skatol herrührenden die grösste Ähnlichkeit mit den farbigen Producten der neuen Reactionen der Proteïnsubstanzen besitzen. Jene haben gewöhnlich eine violette, diese oft eine blaue Farbe. Der Grund dieser Verschiedenheit dürfte darin zu suchen sein, dass das Skatol selbst von verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat

schwach röthlich gefärbt wird. Die angeführten Erscheinungen lassen sonach annehmen, dass die aromatischen Aldehyde den Skatolcomplex der Eiweisskörper anzuzeigen vermögen.

Die Farbenerscheinungen der neuen Eiweissreactionen kommen ungleich rasch zu Stande. Sie treten, wenn die Proben fest oder nicht zu verdünnt sind, bei der Reaction mit Piperonal, Vanillin, Anis- und Zimmtaldehyd sofort, bei der Einwirkung von Salicyl- und Benzaldehyd, Furfurol und Cuminol erst nach einiger Zeit auf. Lösungen mit 0·1% Eiweiss beanspruchen für das Eintreten der Farbenerscheinungen eine Stunde, verdünntere Proben noch mehr Zeit.

Hinsichtlich der Empfindlichkeit stehen die neuen Reactionen der Eiweisskörper einigen älteren nach. Sie sind nur dann empfindlicher, wenn die Probe fest ist, indem zwischen dem Eiweisskörper und der einwirkenden Säure folgende Maximalverhältnisse bestehen können:

1 Theil Eiweiss in 6000 Theilen verdünnter Schwefelsäure bei der Reaction mit Salicylaldehyd,
1 Theil Eiweiss in 10.000 Theilen verdünnter Schwefelsäure bei der Reaction mit Benzaldehyd,
1 Theil Eiweiss in 40.000 Theilen verdünnter Schwefelsäure bei der Reaction mit Anisaldehyd, Vanillin und Piperonal.

Wässerige Lösungen dürfen selten mehr als einen Theil Eiweiss in 3000 Theilen Wasser enthalten, wenn die Erscheinungen der Reactionen noch auftreten sollen.

Die beschriebenen Reactionen lassen sich auch in der Weise ausführen, dass der Eiweissstoff als Reagens zur Auffindung von aromatischen Aldehyden und solchen Verbindungen, welche leicht in Aldehyde übergehen, benutzt wird. In dieser Weise leisten die Eiweisskörper gute Dienste zur Nachweisung von aldehydartigen Körpern im Holze, in Harzen und ätherischen Ölen.

Im Nachhange soll noch eine Eiweissreaction, bei welcher Wasserstoffsuperoxyd als Reagens dient, angeführt werden.

Das Zustandekommen der Aldehydreactionen der Eiweisskörper erfordert ein schwaches Oxydationsmittel, wozu bei den vorstehenden Versuchen auch Wasserstoffsuperoxyd benutzt werden sollte. Es zeigte sich dabei, dass dasselbe mit Eiweisssubstanzen und verdünnter Schwefelsäure allein Farbenreactionen gibt. Die Färbungen, hauptsächlich rothe, treten bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit auf, verschwinden aber wenn Ferrisulfat hinzugesetzt wird.

Das Wasserstoffsuperoxyd zeigt bei seiner Eiweissreaction die Skatolgruppe an.

XII. SITZUNG VOM 16. MAI 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1890) des 99. Bandes, Abtheilung III. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Prof. E. Hering übersendet eine im physiologischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie ausgeführte Arbeit von Prof. Dr. J. Singer und Dr. E. Münzer, betitelt: „Beiträge zur Anatomie des Centralnervensystems, insbesondere des Rückenmarkes“.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer in Wien überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz: „Über die Constitution einiger Derivate des Cyanamids“, von Alois Smolka.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer übersendet eine Abhandlung: „Über einen arithmetischen Satz des Herrn Charles Hermite“.

Herr Prof. Dr. Otto Stolz in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Die Maxima und Minima der Functionen von mehreren Veränderlichen“.

Herr Prof. Dr. Veit Graber in Czernowitz übersendet eine Abhandlung: „Vergleichende Studien am Keimstreif der Insecten“.

Der Secretär legt eine eingesendete Arbeit von Dr. Max Blanckenhorn in Cassel, betitelt: „Das marine Miocän in Syrien“, vor.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Friedrich Jünnemann in Hietzing vor, welches die Aufschrift führt: „Abhandlung über den chemisch reinen flüssigen Kohlenstoff, seine Bereitungsweise und seine Eigenschaften".

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Arbeit des Herrn Leopold Schneider, Adjunct am k. k. Probiramte in Wien, unter dem Titel: „Studien über chemisch-gebundenes Wasser (Hydratwasser, Krystallwasser)".

Ferner überreicht Herr Prof. Loschmidt eine Arbeit aus dem Laboratorium der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, von Herrn Alexander Lainer, betitelt: „Ein neues wasserfreies Goldchloridkalium".

Herr Prof. Dr. Franz Toula berichtet über eine Anzahl von Säugethierresten, welche ihm von Seite des Dr. Halil Edhem Bey in Constantinopel zur Verfügung gestellt worden sind.

Herr Prof. Dr. Franz Toula macht eine vorläufige Mittheilung über einige bei Gelegenheit einer Studienexcursion an die untere Donau (zwischen Orsova-Neu Moldava einer- und Golubac abwärts andererseits) gemachte geologische Beobachtungen.

Herr Dr. Ernst Lecher überreicht eine Arbeit: „Über die Messung der Dielektricitätsconstanten mittelst Hertz'scher Schwingungen".

Studien über chemisch gebundenes Wasser (Hydratwasser, Krystallwasser)

von

Leopold Schneider,

Adjunct am k. k. General-Probiramt in Wien.

In den nachfolgenden Untersuchungen wurde nur jenes Wasser als chemisch gebunden betrachtet, welches durch directe Aufnahme in Bindung tritt und aus derselben ganz allgemein durch Erhitzen wieder erhalten werden kann. Wenn man nur in diesen Verbindungen das Wasser als solches enthalten annimmt, so dürfte eine chemische Bindung des Wassers nicht bestritten werden können.

Diese Verbindungen sind theils fest, theils flüssig. In allen Fällen findet man jedoch, dass derartige Verbindungen ein grösseres specifisches Gewicht zeigen, als dem Mittel der beiden zusammensetzenden Theile entspricht. Häufig werden wasserhaltende Verbindungen noch überdies von Wasser gelöst. Die Anschauung, dass derartige Verbindungen, sobald sie in Wasser gelöst werden, auch noch fortbestehen, ist eine viel bestrittene. Aus Analogien aus der Chemie ist nicht anzunehmen, dass Körper, welche mit Wasser chemische Bindungen einzugehen im Stande sind, das Vermögen verlieren, sobald man dasselbe im Überschusse hinzugibt. Die bei der Auflösung auftretenden Volumveränderungen sprechen jedoch noch ganz unzweideutig für eine chemische Bindung auch in wässeriger Lösung.

Berechnet man aus den Verbindungen der festen Salze mit Wasser die Dichte des letzteren unter der Annahme, dass die Salze bei der Bindung keine weitere Verdichtung erleiden, so erhält man trotz der mannigfaltigen Verhältnisse, in welchen das

Wasser gebunden erscheint, eine der Grösse $\frac{6}{5}$ oder der Grösse $\frac{4}{3}$ sehr nahe kommende Verdichtung.

A.

Chemisch gebundenes Wasser von der Dichte $\frac{6}{5}$.

Als Beispiele für diese Verdichtungsform des Wassers können folgende in der Tabelle angeführte feste Verbindungen von Salzen und Wasser gelten:

Wasserfreie Verbindung	Spec. Gewicht	Autor	Gebundenes Wasser	Spec. Gewicht der wasserhältigen Verbindung	Autor	Hieraus berechnete Dichte des Wassers
$NaBr$	2·95—3·08	—	2 OH_2	2·165	Favre	1·20
$BaCl_2$	4·156	Boullay	2 OH_2	3·05	Karsten	1·20
$SrCl_2$	3·0	Favre	6 OH_2	1·93	Favre	1·2
Na_2OCO_2	2·509	Filhol	10 OH_2	1·475	Schiff	1·19
$2NaOH$	2·00	Dalton	7 OH_2	1·405	Hermes	1·19
$CaSO_4$	3·1	Filhol	2 OH_2	2·3	—	1·2
$Al_2O_6 3SO_3$	2·74	Karsten	18 OH_2	1·67	Playfaire und Soule	1·20
$Na_2O 2B_2O_3$	2·37	Favre und Valson	5 OH_2	1·815	Payen	1·19
$CaON_2O_5$	2·50	Favre und Valson	4 OH_2	1·88	Favre	1·20
$K_2O_1 Al_2O_3 4SO_3$	2·689	Petterson	24 OH_2	1·72	Kopp und Schiff	1·20
$Al_2O_3 3SO_3$ / $(NH_4)_2SO_4$	2·74 / 1·76	—	24 OH_2	1·62	Kopp und Schiff	1·20
$Al_2O_3 3SO_3$ / Na_2OSO_3	2·74 / 2·73	—	24 OH_2	1·69	Petterson	1·19

Noch deutlicher geht diese Verdichtungsform aus der Untersuchung der wässerigen Lösung vieler Salze hervor.

Die chemische Literatur weist eine sehr bedeutende Anzahl von Untersuchungen des specifischen Gewichtes wässeriger Salzlösungen auf. Derartige tabellarische Angaben sind häufig mit vier, ja selbst fünf Decimalen angeführt, vergleicht man jedoch die Angaben verschiedener Autoren, so findet man, dass dieselben bereits um Einheiten der dritten Decimalstelle differiren, daher diese Stelle, aus der Erfahrung nicht mehr mit voller Sicherheit bestimmt, angenommen werden kann. Die in den Tabellen angegebenen Reihen sind durchgehends auf Grund empirisch gefundener Grössen berechnet, und zwar wurden die Zwischenglieder durch einfache arithmetische Interpolation oder durch graphische Darstellung ermittelt und nur in einzelnen Fällen auf Grund empirisch gefundener Gesetzmässigkeiten. Jede Interpolation ohne genaue Kenntniss der Gesetzmässigkeit der Reihe ist mit dem Makel der Willkürlichkeit behaftet, sie kann jedoch, sobald die Pole nahe gelegen sind, mit einer den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern empirischer Bestimmungen entsprechenden Genauigkeit angenommen werden. Je grösser der Abstand, welcher zu interpoliren ist, desto unsicherer werden diese Grössen; ganz verwerflich ist jedoch jede Vervollständigung einer derartigen Reihe über die gefundenen Pole hinaus, etwa auf Grund einer Entwicklungsformel oder auf Grund graphischer Darstellungen.

Chemische Processe gehen bekanntlich nicht der Masse proportional vor sich, sondern nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen, es ist somit eine stetige Veränderung der Verdichtungen bei Mengungen von Salz und Wasser nicht zu erwarten, sobald hiebei überhaupt chemische Processe vor sich gehen. In der That zeigen wässerige Salzlösungen zweierlei Gesetze der Contraction, nämlich eine der Masse proportionale und eine bestimmten chemischen Verhältnissen entsprechende Contraction.

Eine allgemeine Gesetzmässigkeit dieser Lösungen ist die Contraction beim Vermischen verschieden concentrirter Lösungen eines und desselben Salzes. Die Contraction ist eine sehr geringe, den Massen proportionale. Schon Kremer (Poggendorf, 1855, 2, XCV) zeigt in seinen ganz besonders exact ausgeführten Ver-

suchen an der Contraction von Strontiumchloridlösungen, dass dieselbe ihr Maximum beim Vermischen gleicher Theile Chloridlösung und Wasser erreicht. Dieselbe Erscheinung wurde an allen übrigen Salzlösungen beobachtet. Diese Contraction ist jedoch so gering, dass dieselbe sogar den beiden Forschern A. Michel und L. Kraft (Ann. chim. phys. (3), 41, 471) entgangen ist.

Aber abgesehen von dieser einer Massenwirkung zuzuschreibenden, unbedeutenden Abweichung, sind die Dichten der Salzlösungen nicht den aufgelösten wasserfreien Salzen proportional. Mit Hilfe des aus den vorhergehenden Berechnungen erhaltenen Fingerzeiges ist es jedoch nicht schwer, die diesen Salzlösungen zu Grunde liegende Gesetzmässigkeit zu finden.

Nimmt man nämlich diejenige Wassermenge, welche, wie früher erwähnt, als chemisch gebunden betrachtet werden kann, auch in den wässerigen Lösungen dieser Verbindungen als noch chemisch gebunden an, und nimmt man das specifische Gewicht dieses chemisch gebundenen Wassers mit $1 \cdot 2 \left(\frac{6}{5}\right)$ in Rechnung, so findet man, dass die specifischen Gewichte der Lösungen der in der vorhergehenden Tabelle angeführten krystallwasserhältigen Salze den aufgelösten Mengen derselben proportional sind.

Das specifische Gewicht einer wässerigen Salzlösung ist daher von folgenden Factoren abhängig:

a) Von der Menge des in der Lösung enthaltenen wasserfreien Salzes,

b) von der Menge des chemisch gebundenen Wassers,

c) von dem chemisch unveränderten Wasser mit dem specifischen Gewichte 1.

Ausserdem ist noch die vorher erwähnte geringe Contraction bei der Verdünnung mit Wasser zu beobachten. Man ist daher auch umgekehrt im Stande, aus dem specifischen Gewichte einer concentrirten wässerigen Salzlösung die Menge des chemisch gebundenen Wassers zu berechnen, wenn das specifische Gewicht des wasserfreien Salzes bekannt ist. Die mit Hilfe dieser Berechnungen gefundenen Wassermengen entsprechen bekannten Wasserbindungen, oder erhalten durch ihre Gleichmässigkeit bei ähnlichen Salzen einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Man ist daher, aus dem häufigen Zusammentreffen der Voraussetzungen mit den wirklich gefundenen Verhältnissen, berechtigt, nicht bloss eine chemische Bindung des Wassers in wässerigen Lösungen, sondern auch eine Verdichtung dieses Wassers zu dem specifischen Gewichte $1\cdot 2 \left(\frac{6}{5}\right)$ als wahrscheinlich anzunehmen.

Als Belege für die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Gesetze dienen folgende Beispiele.

Chlornatrium.

Das specifische Gewicht desselben wurde mit 2·16—2·22, im Mittel mit 2·19 gefunden. Dasselbe bildet mit Wasser eine Verbindung, welche 58·5 Gewichtstheile Salz und 36 Gewichtstheile Wasser enthält, mithin der Formel $NaCl.2OH_2$ entspricht. Nimmt man nun dieses Wasser in der wässerigen Lösung als chemisch gebunden mit dem specifischen Gewichte 1·2 an, so erhält man das specifische Gewicht für eine 25%ige Lösung 1·192. Gefunden wurde 1·191 bei 20° Schiff, 1·192 bei 15° Gerlach, 1·190 Karsten. Durch Verdünnen wird die Lösung des Kochsalzes nur wenig contrahirt.

	Berechnet	Gefunden		
		Schiff	Gerlach	Karsten
25%	1·192	1·191	1·192	1·190
20	1·148	1·149	1·151	1·149
15	1·107	1·109	1·111	1·110
10	1·069	1·070	1·073	1·072
5	1·033	1·034	1·036	1·035
1	1·007	—	1·007	—

Schwefelsaures Natron.

Das specifische Gewicht des wasserfreien Salzes wurde gefunden: 2·66, 2·68, 2·69, 2·73, im Mittel 2·70. Nimmt man 10 Moleküle Wasser in wässeriger Lösung gebunden an, so erhält man für eine 12%ige Lösung das specifische Gewicht 1·111. Gefunden wurde das specifische Gewicht 1·112.

Bromnatrium.

Das specifische Gewicht desselben wurde mit 3·08 gefunden. Eine 25%ige Lösung hat das specifische Gewicht 1·226 Gerlach. Berechnet man aus diesen Angaben, wie viel Wasser das specifische Gewicht 1·200 besitzen müsste, um bei gleichbleibendem specifischem Gewichte des Salzes der 25%igen Lösung das specifische Gewicht 1·226 zu ertheilen, so findet man genau zwei Moleküle Wasser, d. h.: Wenn die 25% Bromnatrium bei der Auflösung $NaBr 2OH_2$ bilden und dieses chemisch gebundene Wasser wie bei den vorher untersuchten Salzen das specifische Gewicht 1·200 besitzt, so würde die Auflösung dieses Salzes ein specifisches Gewicht von 1·225 haben. Gefunden wurde 1·226.

Jodnatrium.

Ganz die gleiche Menge gebundenes Wasser findet man für Jodnatrium aus einer 45%igen Lösung, welche nach Gerlach das specifische Gewicht 1·510 besitzt.

In die Gruppe von Salzen, welche das Wasser in dem Verhältnisse 6 zu 5 verdichten, gehören, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, hauptsächlich die Salze der Haloide.

Gelöstes Salz	Gewichtspercente in Lösung	Gefundenes spec. Gewicht	Autor	Berechnetes spec. Gewicht	Chemisch gebundenes Wasser von der Dichte $\frac{6}{5}$	Spec. Gewicht des wasserfreien Salzes	Autor
NaCl	25·0	1·192	Gerlach	1·192	$2 OH_2$	2·19	Mittel der bekannten Bestimmungen
KCl	20·0	1·136	"	1·13	$2 OH_2$	1·995	Schiff
NaBr . ..	25·0	1·226	"	1·225	$2 OH_2$	3·08	Kremers
KBr.....	45·0	1·430	Kremers	1·436	$2 OH_2$	2·67	Plaifair
NaJ	45·0	1·510	"	1·509	$2 OH_2$	3·45	Filhol

Gelöstes Salz	Gewichtspercente in Lösung	Gefundenes spec. Gewicht	Autor	Berechnetes spec. Gewicht	Chemisch gebundenes Wasser von der Dichte $\frac{6}{5}$	Spec. Gewicht des wasserfreien Salzes	Autor
KJ	59·0	1·709	Kremers	1·708	$2\,OH_2$	3.05	Mittel mehrerer Bestimmungen
$KOClO_2$..	10·0	1·066	"	1·066	$2\,OH_2$	2·35	Kremers
$NaOClO_2$.	35	1·282	"	1·278	$2\,OH_2$	2·289	"
$KOBrO_2$..	10	1.079	"	1·079	$2\,OH_2$	3·271	"
$NaOBrO_2$.	30	1·289	"	1·286	$2\,OH_2$	3·339	"
$BaCl_2$....	25·0	1.270	Gerlach	1·27	$4\,OH_2$	4·156	Gmelin, Handbuch. S. 157
$CdCl_2$ ...	53·3	1·726	Kremers	1·727	$4\,OH_2$	3·625	Bödeker
$ZnCl_2$....	48·0	1·534	"	1·535	$4\,OH_2$	2·753	"
$BaBr_2$ ...	55·0	1·800	Gerlach	1·794	$4\,OH_2$	4·23	Schiff
BaJ_2	60·0	1·97	"	1·98	$4\,OH_2$	4·917	Filhol
SrJ_2.....	61·1	1·972	Kremers	1·976	$4\,OH_2$	4·415	Bödeker
$SrCl_2$	34·1	1·382	"	1·382	$6\,OH_2$	2·933	spec. Gewicht der Verbindung $SrCl_2 6OH_2$
$SrBr_2$....	45·9	1·603	"	1·602	$6\,OH_2$	3·96	Bödeker
$ZnBr_2$ ...	76·1	2·391	"	2·395	$3\,OH_2$	3·643	"
$NaSO_4$...	13·2	1·125	Gerlach	1·125	$10\,OH_2$	2·69	Schröder

B.

Chemisch gebundenes Wasser von der Dichte $\frac{4}{3}$.

Eine zweite Gesetzmässigkeit in der Verdichtung des Wassers durch Metallsalze findet man bei den schwefelsauren

Metallsalzen, welche unter dem Namen der Vitriole bekannt sind.

Die in den Kreis dieser Betrachtungen gezogenen Salze sind: Eisenvitriol, Kupfervitriol, schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Manganoxydul.

Das in den angeführten Metallsalzen gebundene Wasser zeigt eine Verdichtung, welche der Grösse $\frac{4}{3}$ bis auf die Genauigkeit, welche die unvermeidlichen Beobachtungsfehler zulassen, nahe kommt.

Eisenvitriol.

Der Eisenvitriol enthält 126 Gewichtstheile Wasser und 152 Gewichtstheile der wasserfreien Eisenverbindung von der empirischen Formel $FeSO_4$. Das wasserfreie Salz hat das specifische Gewicht 2·84, das wasserhältige 1·904.

Berechnet man nun hieraus das specifische Gewicht des Wassers unter der Annahme, dass sich das specifische Gewicht des wasserfreien Salzes nicht geändert hat, so erhält man 1·36 specifisches Gewicht des Wassers. Berechnet man endlich aus dem Vitriol das specifische Gewicht seiner Lösung, so erhält man für eine 40%ige Eisenvitriollösung das specifische Gewicht 1·235. Gefunden wurde 1·239. Die Resultate der Beobachtung stimmen mithin innerhalb der Beobachtungsfehler mit der Annahme, dass sich das schwefelsaure Eisenoxydul mit sieben Molekülen Wasser verbindet und dasselbe bis zum specifischen Gewichte $\frac{4}{3}$ verdichtet, und dass ferner die Verbindung des Eisensalzes mit dem verdichteten Krystallwasser unverändert, d. h. mit gleicher Bindungsmenge und gleicher Verdichtung des Wassers in Lösung geht.

Kupfervitriol.

Die Verbindung $CuSO_4$ hat das specifische Gewicht 3·53—3·57, der wasserhältige Vitriol $CuSO_4 5aq$ 2·24—2·29 Plaifayr und Joule, das nach den obigen Annahmen berechnete Wasser mithin ein specifisches Gewicht von circa 1·35.

Berechnet man ferner das specifische Gewicht seiner wässerigen Lösung unter der Annahme, dass derselbe mit dem specifischen Gewichte 2·29 in Lösung geht, so erhält man:

	berechnet	gefunden
Für 24%	1·16	1·165
„ 16	1·10	1·106
„ 8	1·05	1·051.

Zinkvitriol.

Specifisches Gewicht der Verbindung $ZnSO_4$ 3·4, 3·52, 3·58, des Vitrioles $ZnSO_7 7aq$ 2·04, hieraus berechnetes specifisches Gewicht des Krystallwassers 1·35, 1·32. Eine 60%ige Lösung des wasserhältigen Salzes würde der Rechnung gemäss ein specifisches Gewicht von 1·44 besitzen. Gefunden wurde 1·445.

Schwefelsaure Magnesia.

$MgSO_4$ specifisches Gewicht ......2·61
$MgSO_4 7aq$ specifisches Gewicht ...1·75

Das hieraus berechnete specifische Gewicht des Wassers ist demnach 1·33.

Eine 51·7% $MgSO_4 7aq$ enthaltende Lösung hat das specifische Gewicht 1·288. Das hieraus berechnete specifische Gewicht des Salzes von der Formel $MgSO_4 7aq$ würde 1·76 betragen. Gefunden wurde 1·75.

Manganvitriol.

Die Verbindungen des schwefelsauren Manganoxydules mit Wasser sind von ganz besonderem Interesse, weil alle Stufen der fortschreitenden Bindung mit Wasser bekannt und deren specifische Gewichte bestimmt sind. Das wasserfreie Salz ($MnSO_4$) wurde mit dem specifischen Gewichte 3·1, 3·24, 3·28 beobachtet.

Es bindet sich der Reihe nach mit 1, 2, 3, 4 und 5 Molekülen Wasser. Berechnet man nun diese Bindungsstufen mit dem specifischen Gewichte des im Vitriol gebundenen Wassers $= \frac{4}{3}$, so erhält man folgende Resultate:

	Berechnetes specifisches Gewicht	Gefundenes specifisches Gewicht
$MnSO_4$	—	3·1, 3·24, 3·28 (im Mittel 3·22)
$MnSO_4$+1 *aq*	2·80	2·84 — Thorpe u. Watts
+2 *aq*	2·53	2·526 — „ „
+3 *aq*	2·35	2·356 — „ „
+4 *aq*	2·21	2·26 — Topsöe
+5 *aq*	2·10	2·103 — Thorpe u. Watts

Letztere Verbindung geht auch als solche in wässerige Lösung. Eine 59·4%ige Lösung dieses Salzes hat nach Gerlach ein specifisches Gewicht von 1·451. Dasselbe aus dem specifischen Gewichte des Salzes berechnet, ergibt 1·452.

Nachdem nun nach dieser Art der Berechnung das specifische Gewicht des chemisch gebundenen Wassers bei allen untersuchten Vitriolen $= \frac{4}{3}$ gefunden wurde, und nachdem ausserdem dieselbe Grösse auch dort, wo verschiedene Bindungsstufen ein und desselben Metallsalzes bekannt sind, auch in allen Verbindungsstufen wiedergefunden wurde, so ist man wohl berechtigt, diese Concentration, welche dem Wasser proportional, auch dem Wasser angehörend anzunehmen.

Das in den Vitriolen verdichtete Wasser hat mithin sowohl im festen als flüssigen Zustande das specifische Gewicht $\frac{4}{3}$, was bei gleichmässiger Verdichtung der Elemente desselben einem specifischen Gewichte von $\frac{1}{4\cdot5}$ für Wasserstoff und $\frac{16}{4\cdot5}$ für Sauerstoff entspricht.

Mit Hilfe dieser Verdichtungsgrössen für Wasserstoff $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{4\cdot5}$ und Sauerstoff $\frac{16}{5}$ und $\frac{16}{4\cdot5}$ könnte man nun auch an das Studium der verdichteten Verbindungen anderer Elemente gehen und es liessen sich auch thatsächlich noch Beispiele von annähernden Gesetzmässigkeiten anführen, bei der Neuheit des Gegenstandes könnte jedoch eine allzugrosse Ausdehnung der Übersichtlichkeit schädlich sein. Diese hier angeführten Gesetzmässigkeiten sowohl, wie die durch die gefundenen Gesetz-

mässigkeiten erhärtete Annahme der gleichmässigen Verdichtung des Wassers, sollen nur gleichsam als Schlüssel für weitere Untersuchungen vor Allem im Auge behalten werden.

Die Übereinstimmung der empirisch gefundenen Grössen mit den der angenommenen Gesetzmässigkeiten besitzt ausser dem Interesse, welches jede gefundene Gesetzmässigkeit von Naturerscheinungen bietet, auch eine praktische Seite. Man ist nämlich mit Hilfe derselben im Stande, eine grosse Zahl specifischer Gewichte mit wenig Prämissen zu berechnen, und ist somit einen Schritt näher der wichtigen Aufgabe der Chemie getreten, die Eigenschaften zusammengesetzter Körper als Resultirende der Eigenschaften der einzelnen Theile im Vorhinein zu bestimmen und zu berechnen.

Als Beispiel für das Gesagte sollen hier mit den eben gefundenen Verdichtungsformen des Wassers noch zwei Säuren in den verschiedenen Mischungsverhältnissen mit Wasser berechnet werden.

Bromwasserstoffsäure und Wasser.

Die höchst concentrirte Säure enthält nach Champion und Pellot (compt. rend., 70, 620, Gmelin $^1/_2$ S. 333) 82·02% Bromwasserstoff, genau der Formel BrH.1aq entsprechend und besitzt ein specifisches Gewicht von 1·78. Die gesättigte Säure verliert beim Erhitzen Bromwasserstoffgas, bis sie zu einer unverändert destillirbaren wässerigen Säure geworden ist. Einen gleichen Concentrationsgrad erreicht man auch beim Eindampfen einer verdünnteren Säure, und zwar entspricht dieser Grad der Concentration einem Hydrate von der Formel HBr.5aq. Die concentrirte Säure bindet sich mithin noch mit vier Molekülen Wasser zu einem fünffach gewässerten Hydrat. Nimmt man nun an, dass dieses Hydrat in der verdünnten wässerigen Lösung der Bromwasserstoffsäure enthalten, und dass das specifische Gewicht des gebundenen Wassers 1·2 ist, so gibt die Rechnung genau die von Topsöe empirisch gefundenen specifischen Gewichte der wässerigen Lösungen dieser Säure.

Percentgehalt an Bromwasserstoffsäure.	Gefundenes spec. Gewicht (Topsöe).	Berechnetes spec. Gewicht.
11·94	1·089	1·089
20·65	1·164	1·164

Percentgehalt an Bromwasserstoffsäure.	Gefundenes spec. Gewicht (Topsoe).	Berechnetes spec. Gewicht.
33·84	1·302	1·302
43·99	1·431	1·431
46·09	1·460	1·461
47·87	1·485	1·484
48·17	1·490	1·487

Schwefelsäure und Wasser.

Das specifische Gewicht des sogenannten Schwefelsäuremonohydrates ist nicht mit Sicherheit empirisch gefunden. Das an anderem Orte berechnete specifische Gewicht dieser Verbindung zu 1·88 wurde im Vergleiche zu dem mit Sicherheit bestimmten specifischen Gewichte der 98·5%igen Säure gleich 1·857 als genügend übereinstimmend angenommen. Aus dem specifischen Gewichte dieser Säure und Wasser von der Verdichtung, wie solche in dem zweiten Abschnitte gefunden wurde, kann man die verschiedenen Hydrate dieser Säure und die Dichte aller Verdünnungsgrade berechnen. Aus diesen Berechnungen ergeben sich zwei Hydrate der Schwefelsäure, und zwar ein Hydrat mit einem Molekül Wasser von der Dichte $\frac{4}{3}$ und ein zweites Hydrat mit einem zweiten Molekül Wasser von der Dichte $\frac{6}{5}$.

Berechnet man mit Zugrundelegung dieser beiden Hydrate der Schwefelsäure die specifischen Gewichte der verschiedenen Mischungen mit Wasser, so erhält man Folgendes:

	Berechnetes spec. Gewicht	Gefundenes spec. Gewicht nach Kolbe	Für den Percentgehalt an SO_4H_2
1. SO_4H_2	1·88	—	—
2. $SO_4H_2 + 1$ Aq von der Dichte $\frac{4}{3}$, entsprechend 84·5% SO_4H_2	1·77	1·778	84·5
3. $SO_4H_2 + 1$ Aq von der Dichte $\frac{4}{3}$ $+ 1$ aq „ „ „ $\frac{6}{5}$ entsprechend 73·2% SO_4H_2 ...	1·66	1·66	74
	—	1·65	73

	Berechnetes spec. Gewicht	Gefundenes spec. Gewicht nach Kolbe	Für den Percentgehalt an SO_4H_2
4. Alle übrigen der Schwefelsäure zugegebenen Wassermengen werden nicht mehr verdichtet.			
SO_4H_2+3 aq entsprechend			
64·4% SO_4H_2	1·54	1·54	64
5. SO_4H_2+4 aq entsprechend			
57·6% SO_4H_2	1·46	1·468	56·9
SO_4H_2+5 aq entsprechend			
52·1% SO_4H_2	1·40	1·41	51·2

Es wurden nur zwei Decimalen angeführt, weil über diese hinaus die Angaben verschiedener Autoren schwanken.

Bekanntlich ist der Streit über die Existenz bestimmter Hydrate in wässerigen Lösungen und besonders der Hydrate der Schwefelsäure noch nicht beendet. Wenn Berthelot (J. B. ü. d. Fort. d. Chemie, 1874, S.82) für das Bestehen bestimmter Hydrate der gelösten Säuren und Alkalien das Vorkommen bestimmter Hydrate im festen Zustande, die ungleiche Dampfspannung wasserfreier Körper und ihrer Hydrate, die Fällung gewisser Salze durch concentrirte Wasserstoffsäuren, ferner den Verlauf der Wärmeentwicklung beim Vermischen der Säuren mit verschiedenen Wassermengen anführt, so kann hieran auch die Gesetzmässigkeit in der Verdichtung von mit den im festen Zustande bekannten Hydraten übereinstimmenden Wassermengen als ein weiterer Beweisgrund angefügt werden.

Über die Constitution einiger Derivate des Cyanamids

von

A. Smolka.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

Unter diesen Derivaten verstehe ich Verbindungen, welche sich zum Theile vom Cyan, respective Cyanamid, zum Theile vom Harnstoff, respective der Kohlensäure ableiten und in verschiedenen Büchern unter verschiedenen Namen, wie „Cyanverbindungen", „Säureamide", „Säurenitrile" und „Kohlensäurederivate" in getrennten Abschnitten behandelt werden. Die Blausäure, das Cyanamid, die Cyansäure, die Derivate des Dicyandiamids, des Melamins, Melams, der Harnstoff mit seinen zahllosen Abkömmlingen und überhaupt die Derivate der Kohlensäure gehören hieher. Man könnte diesen Körpern ebenso gut den Namen „Derivate des Cyans" beilegen; denn denkt man sich den Wasserstoff der Blausäure (durch Vermittlung des Chlorcyans) durch die Amidogruppe ersetzt, so gelangt man zum Cyanamid und geht dabei von der Blausäure, also auch vom Cyan aus. Dieser Begriff ist aber ein viel umfassenderer, z. B. die sich vom Dicyan ableitenden Oxalylverbindungen, ebenso alle Säurenitrile etc. in sich begreifender, die hier keine oder doch nur eine sehr nebensächliche Berücksichtigung finden.

Endlich lassen sich sämmtliche hier behandelte Verbindungen auch als „Derivate des Harnstoffes" ansehen; denn durch Addition von Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff zum Cyanamid entstehen aus diesem Guanidin, Harnstoff und Thioharnstoff, von denen wieder jedes für sich viele Abkömmlinge gibt, die sowohl mit einander, als auch mit anderen Gliedern dieser Körperclasse durch enge Beziehungen vielfach verknüpft sind.

Wir haben unter den vielen Körpern, die hieher zu zählen sind, zwei Hauptclassen zu unterscheiden: 1. Wahre Cyanverbindungen und 2. Additionsproducte dieser Cyanide.

Das Cyanamid gehört in die erste Classe, der durch Addition von Wasser zum Cyanamid entstandene Harnstoff ist ein Repräsentant der anderen Gruppe dieser Verbindungen.

Die wahren Cyanverbindungen, welche also noch ein Cyanradical enthalten, sind besonders dadurch charakterisirt, dass sie — wie es scheint ganz allgemein — Wasserstoff, Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak addiren können, wodurch Amine, Säureamide, geschwefelte Säureamide und Amidine entstehen, z. B.:

$CN.H + H_4 = CH_3.NH_2$ Methylamin,
$(CN)_2 + H_8 = (C_2H_4):(NH_2)_2$ Äthylendiamin,
$CN.CH_3 + H_2O = CH_3.CO.NH_2$ Acetamid,
$CN.NH_2 + H_2O = NH_2.CO.NH_2$ Carbamid,
$CN.CH_3 + H_2S = CH_3.CS.NH_2$ Thiacetamid,
$CN.NH_2 + NH_3 = NH_2.CNH.NH_2$ Guanidin etc.

Von eigentlichen Säurenitrilen stellte man bis nun durch Einwirkung von Ammoniak keine Amidine direct dar. Thatsächlich wurden derartige Versuche von Bernthsen[1] angestellt; aus Benzonitril und Salmiak konnte dieser Forscher kein Amidin erhalten, dafür gelang ihm die Verbindung von substituirten Ammoniaken mit Nitriten zu substituirten Amidinen; so gibt beispielsweise Benzylcyanid und salzsaures Anilin das Chlorhydrat des phenylirten Phenylacetamidins $C_6H_5.CH_2.C(NC_6H_5).NH_2$. Dies ist gewiss eine Reaction, die der Addition von Ammoniak zu Acetamid analog ist. Ebenso beweisend sind die von Bernthsen[2] gefundenen Additionen von (salzsaurem) Diphenylamin zu Acetonitril und Benzonitril, in Folge deren Amidine von unsymmetrischer Constitution $R.CNH.NR'_2$ entstehen. Die von Tiemann ausgeführte Vereinigung von Hydroxylamin mit Nitrilen zu Oxyamidinen, auf welche, sowie zum Theil auch auf Bernthsen's Arbeiten, bereits Rathke[3] hinwies, gehört eben-

[1] Liebig's Annalen, Bd. 184, S. 321.
[2] Daselbst, Bd. 192, S. 4.
[3] Berl. Ber., Bd. 18, S. 3105.

falls hieher. Endlich ist die Bildung von Acetamidin durch Einleitung von trockenem Chlorwasserstoffgas in erhitztes Acetamid wohl auch auf eine Addition von Ammoniak zu Acetonitril zurückzuführen. Acetamid gibt bekanntlich in der Hitze bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln Acetonitril; ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass das Salzsäuregas, ähnlich wie P_2O_5, in diesem Falle wasserentziehend wirkt und aus dem Acetamid Acetonitril erzeugt; gleichzeitig findet eine andere Zersetzung statt, welche die Bildung von Acetylchlorid etc. zur Folge hat. Dabei muss aber Ammoniak nasciren und dieses addirt sich dann mit dem Nitril zu Acetamidin:

$$CH_3.CN + NH_3 = CH_3.CNH.NH_2.$$

Die Producte, welche bei solchen Additionsreactionen aus den wahren Cyaniden erhalten werden, sind keine Cyanide mehr. Die Additionen finden in der bereits von Bamberger[1] und Rathke[2] beschriebenen Weise statt, so zwar, dass sich das addirende Molekül in zwei zweiwerthige Gruppen spaltet: H_4 zerfällt in H_2'' und H_2'', H_2O in H_2'' und O'', H_2S in H_2'' und S'' und Ammoniak in H_2'' und NH''. Die dabei immer frei werdenden zwei Wasserstoffatome verbinden sich mit dem Stickstoff des Cyanradicals zu einer Amidogruppe, während die dadurch frei werdenden zwei Valenzen des Kohlenstoffatomes im Cyanradical von der zweiten in Action tretenden zweiwerthigen Gruppe gesättigt werden:

$$R'.CN + H_2X'' = R'.CX''.NH_2.$$

Das Resultat von solchen Additionsreactionen ist daher stets die Bildung eines Amides.

Selbstverständlich können diese durch Addition von H, H_2O, H_2S und NH_3 aus Cyaniden entstandenen Amide nichts weiter addiren, weil sie ja die hiezu befähigende Cyangruppe nicht mehr enthalten.

Unter den im Folgenden betrachteten Verbindungen sind einige wahre Cyanide, die übrigen sind hingegen Amido-

---

[1] Berl. Ber., Bd. 16, S. 1074 und 1459.

[2] Daselbst, Bd. 18, S. 3102.

körper, aus den ersteren durch Additionsreactionen hervorgegangen.

A. Cyanverbindungen.

Dicyandiamid, Amidodicyansäure (Carbamincyamid) und Thiocarbamincyamid kommen hier in Betracht.

1. Dicyandiamid $C_2H_4N_4$.

Für dasselbe werden bekanntlich drei verschiedene Constitutionsformeln angegeben.

Baumann sieht es für ein Imid an und gibt ihm die Formel

$$NH:C\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\rangle C:NH;$$

Klason hält es für ein Amid von der Zusammensetzung

$$NH_2.C\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\rangle C.NH_2;$$

Bamberger und Rathke fassen es hingegen für ein Cyanguanidin (CN)NH.CNH.NH_2 auf.

Folgende Reactionen des Dicyandiamids können Aufschluss über seine Constitution geben:

a) Mit nascirendem Wasserstoff liefert es neben Ammoniak Methylamin; dies Verhalten spricht für die Cyanguanidiformel, denn von Cyaniden ist es bekannt, dass sie unter Addition von Wasserstoff Amine geben.

b) Mit Wasser, respective bei Behandlung mit Säuren, übergeht das Dicyandiamid in Dicyandiamidin, welches nach seiner Synthese aus Harnstoff und Guanidin (Baumann) Guanylharnstoff NH_2.CHN.NH.CO.NH_2 ist. Das Dicyandiamid verhält sich hiebei wie ein Cyanid, weil Cyanide unter Wasseraufnahme Säureamide bilden.

c) Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten von Dicyandiamid gegen Barytwasser; beim Kochen damit tritt unter gleichzeitiger Entwicklung von Ammoniak ein Atom Sauerstoff in das Molekül, es entsteht aber dabei nicht wie unter dem Einflusse von Säuren Dicyandiamidin mit seinen basischen Eigenschaften, sondern die Amidodicyansäure.

Wäre nun Baumann's Imidformel oder Klason's Amidformel richtig, so ist nicht ersichtlich, warum nicht beide Imid-, respective Amidgruppen durch O, beziehungsweise OH ersetzt werden sollten, indem dadurch etwa durch weitergehende Polymerisation des Oxydationsproductes Cyanursäure entstehen könnte. Man kann allerdings behaupten, durch Einwirkung des Barytwassers werde nur ein Sauerstoffatom eingeführt und erst Säuren erzeugen aus der entstandenen Amidodicyansäure Cyan-, beziehungsweise Cyanursäure. Dem ist aber nicht so, denn Säuren überführen bekanntlich die Amidodicyansäure in Biuret, indem sie an dieselbe Wasser wie an ein Cyanid im Allgemeinen anlagern.

Sofort erklärlich wird aber die gedachte Bildung der Amidodicyansäure aus Dicyandiamid, wenn dieses als ein Cyanguanidin aufgefasst wird. Wie Guanidin die an seinem Kohlenstoffatom befindliche Imidgruppe beim Kochen mit Barythydrat unter Bildung von Harnstoff gegen Sauerstoff austauscht, so tritt auch an Stelle der an einem einzigen Kohlenstoffatom hängenden einen Imidgruppe des Cyanguanidins unter gleichen Umständen Sauerstoff ein und es entsteht ein Cyanharnstoff, d. i. die Amidodicyansäure:

$$NH_2.CNH.NH_2+H_2O = NH_3+NH_2.CO.NH_2 \text{ und}$$
$$(CN)NH.CNH.NH_2+H_2O = NH_3+(CN)NH.CO.NH_2.$$

Ich halte somit die Überführung des Dicyandiamids in Amidodicyansäure für einen gewichtigen Beweis dafür, dass es ein Cyanguanidin ist.

d) Schwefelwasserstoff addirt sich mit Dicyandiamid zu Thiodicyandiamidin (Guanylthioharnstoff):

$$CN.NH.CNH.NH_2+H_2S = NH_2.CS.NH.CNH.NH_2.$$

Auch dies ist eine den Cyanverbindungen eigenthümliche Reaction.

e) Das Cyanamid polymerisirt sich sehr leicht zu Dicyandiamid; dieser Vorgang ist unter Zugrundelegung der Cyanguanidinformel für letzteres nichts anderes als eine Addition von Cyanammoniak, d. i. Cyanamid, zu Cyanamid, wie schon

Bamberger[1] hervorgehoben, und verläuft ebenso wie die Addition des Ammoniaks mit Cyanamid zu Guanidin:

$$CN.NH_2+NH:H_2 = NH_2.CNH.NH_2;$$
$$CN.NH_2+(CN)H:NH = (CN)NH.CNH.NH_2.$$

f) Erwägt man ferner, wie Rathke gefunden und Bamberger[1] besprochen hat, dass Thiodicyandiamidin (Guanylthioharnstoff) beim Entschwefeln unter Abgabe von Schwefelwasserstoff Dicyandiamid bildet, so ist dies ein ganz analoger Fall, wie die Entschwefelung des Thioharnstoffes zu Cyanamid:

$$NH_2.CS.NH_2 = H_2S+CN.NH_2;$$

$$NH_2.CS.NH.CNH.NH_2 = H_2S+CN.NH.CNH.NH_2.$$

g) Endlich sei noch der Bildung von Thiammelin und Melanurensäure durch Addition von Sulfocyansäure und Kohlendioxyd zu Dicyandiamid gedacht. Beide Reactionen lassen sich sehr gut mit der Cyanidnatur des Dicyandiamids in Einklang bringen und namentlich die Synthese der Melanurensäure lässt sich fast gar nicht aus der Baumann'schen und Klason'schen Formel des Dicyandiamids erklären.

In Berücksichtigung aller hier zusammengetragenen Momente ist es wohl zulässig, das Dicyandiamid nach Vorgang Bamberger's und Rathke's als ein Cyanguanidin CN.NH.CNH.NH_2 aufzufassen.

2. Amidodicyansäure oder Carbamincyamid, $C_2H_3N_3O$.

Von der Imidformel des Dicyandiamids ausgehend, wird die Amidodicyansäure als ein Derivat desselben betrachtet, in welchem ein Imid durch Sauerstoff vertreten ist:

$$NH:C\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C:NH; \quad CO\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C:NH.$$

Gegen die Richtigkeit dieser Formel lässt sich ebenfalls Vieles geltend machen.

---

[1] Berl. Ber., Bd. 16, S. 1464.

Beim Dicyandiamid wurde bereits unter *c)* die Bildung der Amidodicyansäure durch Kochen von Dicyandiamid mit Barytwasser besprochen; ist Dicyandiamid ein Cyanguanidin, so muss die Amidodicyansäure darnach folgerichtig ein **Cyanharnstoff** sein.

Auch die zweite Bildungsweise der gedachten Verbindung (Addition von Cyansäure und Cyanamid) lässt sich mit dieser Auffassung sehr gut vereinbaren, sie verläuft geradeso wie die Bildung von Harnstoff aus Cyansäure und Ammoniak:

$$CO:NH + NH_2.H = NH_2.CO.NH_2;$$
$$CO:NH + NH_2.(CN) = NH_2.CO.NH(CN).$$

Als ein wahres Cyanid ist die Verbindung noch fähig H_2O, H_2S und NH_3 zu addiren, in genau derselben Weise, wie diese Körper vom Dicyandiamid addirt werden. Sie gibt mit wässeriger Schwefelsäure geradeso Biuret (Baumann), wie das Dicyandiamid Guanylharnstoff:

$$(CN)NH.CNH.NH_2 + H_2O = NH_2.CO.NH.CNH.NH_2;$$
$$(CN)NH.CO.NH_2 + H_2O = NH_2.CO.NH.CO.NH_2.$$

Beim Kochen mit Schwefelammonium entsteht aus ihr ebenso Thiobiuret (Wunderlich), wie aus Dicyandiamid Guanylthioharnstoff:

$$(CN)NH.CNH.NH_2 + H_2S = NH_2.CS.NH.CNH.NH_2;$$
$$(CN)NH.CO.NH_2 + H_2S = NH_2.CS.NH.CO.NH_2.$$

Mit Ammoniak addirt sich die Verbindung endlich in derselben Weise zu Guanylharnstoff (Friedreich und Smolka[1]), wie Dicyandiamid zu Guanylguanidin:

$$(CN)NH.CNH.NH_2 + NH_3 = NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2;$$
$$(CN)NH.CO.NH_2 + NH_3 = NH_2.CNH.NH.CO.NH_2.$$

Auch Wunderlich[2] sieht in der Hallwachs'schen Formel $CO\langle{NH \atop NH}\rangle C:NH$ nicht den richtigen Ausdruck für das

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 10, S. 94.

[2] Berl. Ber., Bd. 19, S. 448 und 453.

chemische Verhalten der Amidodicyansäure; er hält vielmehr die Verbindung für ein Cyanamid, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Carbamin $(CO.NH_2)'$ ersetzt ist, also für ein **Carbamincyamid** $NH_2CO.(N_2CH)$. Er discutirt übrigens in diesem sehr lesenswerthen Aufsatze noch Bedingungen, unter welchen Dicyandiamid und Amidodicyansäure bei Additionsreactionen zu Melaminderivaten mit sechsgliedrigen Ringen zusammentreten können. Vorliegende Studie steht mit Wunderlich's Anschauungen über diese Fragen in Übereinstimmung.

Wer also das Dicyandiamid für ein Cyanguanidin auffasst, ist nach den Bildungsweisen und dem Verhalten der Amidodicyansäure gezwungen, dieselbe für Cyanharnstoff $(CN)NH.CO.NH_2$ anzusehen.

3. Thiocarbamincyamid $C_2H_3N_3S$.

Das Allyl- und Phenylthiocarbaminnatriumcyamid erhält man nach Wunderlich[1] durch Zusatz des betreffenden Senföles zu einer alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid. Die Verbindungen addiren Schwefelwasserstoff und Bildung von Dithiobiureten.

Das Wenige, was man über diese Körper weiss — Bildung durch Addition von Senfölen zu Cyanamid, Additionsfähigkeit mit H_2S — ist analog dem Verhalten der Amidodicyansäure; ist diese Verbindung ein Cyanharnstoff, dann muss auch das Thiocarbamincyamid ein Cyanthioharnstoff $(CN)CH.CS.NH_2$ sein.

B. Additionsproducte der Cyanverbindungen.

Da Cyanamid, Cyanguanidin, Cyanharnstoff und Cyanthioharnstoff wahre Cyanverbindungen sind, können sie noch mit Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff Additionsproducte geben. Diese Additionsproducte bilden hinsichtlich der Atomlagerung offene Ketten und enthalten so viele Kohlenstoffatome als ihre Muttersubstanzen. Hieher sind zu rechnen: Die Additionsproducte des Cyanamids (Guanidin, Harnstoff Thioharnstoff) und die Biderivate dieser Verbindungen, also: Biguanid, Guanylharnstoff und die Biurete. Die ersteren, bloss ein Kohlenstoffatom

---

[1] L. c.

enthaltenden Verbindungen, nenne ich der Kürze halber „Urete“, die letzteren dagegen „Biurete“.

Von Cyanguanidin, Cyanharnstoff und Cyanthioharnstoff leiten sich aber noch andere Additionsproducte ab; diese drei Cyanide können sich mit Ureten und mit Cyanamid, respective Cyan- und Sulfocyansäure addiren, wodurch offene Ketten mit drei Kohlenstoffatomen entstehen sollten, z. B.:

$$(CN)NH.CNH.NH_2 + CN.NH_2 = NH_2.CNH.NH.CNH.NH.CNH.NH_2,$$

$$(CN)NH.CNH.NH_2 + NH_2.CO.NH_2 = NH_3 + NH_2.CNH.NH.CNH.NH.CO.NH_2 \text{ etc.}$$

Solche offene siebengliedrige Ketten schliessen sich jedoch unter Austritt von Ammoniak zu sechsgliedrigen Ringen, wodurch mit den Cyanurderivaten isomere Verbindungen entstehen, die ich kurz als „Triurete“ bezeichnen werde:

$$NH_2.CO.NH.CO.NH.CO.NH_2 = NH_3 + CO\langle{}^{NH.CO}_{NH.CO}\rangle NH.$$

I. Urete.

Es sind Additionsproducte des Cyanamids mit Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff, nämlich: Guanidin, Harnstoff und Thioharnstoff.

Über ihre Constitution braucht nichts weiter gesagt zu werden.

II. Biurete.

Die Biurete sind Additionsproducte von Cyanharnstoff, Cyanthioharnstoff und Cyanguanidin mit H_2O, H_2S und NH_3; sie unterscheiden sich von den entsprechenden Ureten durch die Differenz $C(NH)_2$ oder die gleichwerthige Gruppe $C(NH)X''$ (worin $X'' = O$ oder S) und repräsentiren also in einem gewissen Sinne Homologe der Urete.

Im Folgenden seien sie aufgezählt:

Biuret .... $NH_2.CO.NH.CO.NH_2$,
Thiobiuret .... $NH_2.CS.NH.CO.NH_2$,
Dithiobiuret .... $NH_2.CS.NH.CS.NH_2$,

Guanylharnstoff .... $NH_2.CNH.NH.CO.NH_2$,
Guanylthioharnstoff .... $NH_2.CNH.NH.CS.NH_2$ und
Biguanid .... $NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2$.

Von Dithiobiuret ist zu sagen, dass es als solches nicht erhalten werden konnte; wohl existiren aber Alkylderivate desselben.

Auch über die Constitution dieser Verbindungen ist man nicht in Zweifel.

III. Triurete.

Zu diesen Körpern sind zu rechnen: Melamin, Ammelin, Melanurensäure und Cyanursäure; ferner wahrscheinlich die geschwefelten Abkömmlinge der letzteren drei Verbindungen; diese Thioderivate stehen zum Ammelin, zur Melanurensäure und zur Cyanursäure, wie es scheint, in demselben Verhältnisse, wie die geschwefelten Biurete zum Biuret und zum Guanylharnstoff; sie sind auch in die schwefelfreien Triurete überführbar.

1. Melamin $C_3H_6N_6$.

Nach meiner Auffassung der Constitution des Melamins schien es mir sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindung aus Biguanid und Guanidin entstehen müsse. Ich stellte daher folgenden Versuch an:

Wasserfreies Biguanidsulfat wurde mit Guanidincarbonat nach molecularem Verhältnisse innig gemischt und im Paraffinbade etwa eine Stunde auf 170—180° erhitzt. Ohne dass Schmelzung eingetreten wäre, entwich Kohlensäure und Ammoniak; der mit Wasser ausgekochte Rückstand gab nach dem Erkalten des Filtrates einen weissen krystallinischen Körper vom Aussehen des Melamins.

0·1046 *g* Substanz lieferten bei 732·6 *mm* Druck und 16·5° 61·4 $cm^3 = 67 \cdot 02\%$ N; der Körper war also Melamin (Rechnung für dieses 66·67% N).

Der Process verläuft nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Biguanidsulfat}}{(C_2H_7N_5)_2 . H_2SO_4} + (CH_5N_3)_2 . H_2CO_3 = 2\,C_3H_6N_6 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,NH_3 + H_2O + CO_2 .$$

Aus 1·5 *g* Biguanidsulfat und 0·9 *g* Guanidincarbonat wurden bei quantitativem Arbeiten 0·48 *g* Melamin, das sind 38% der berechneten Ausbeute erhalten. In Gemeinschaft mit Herrn Friedreich[1] haben wir schon früher einmal gefunden, dass Guanidincarbonat beim Erhitzen für sich ebenfalls Melamin gibt; nun sollten aus 0·9 *g* Guanidincarbonat allein 0·42 *g* Melamin entstehen; die gefundene grössere Menge beweist, dass in der That Biguanid und Guanidin auf einander reagirten, zumal wenn man sich erinnert, dass Guanidincarbonat für sich kaum 40% der berechneten Ausbeute an Melamin liefert.

Dass die dargestellte Verbindung wirklich Melamin war, beweist nicht nur der gefundene Stickstoffgehalt, sondern das ganze Aussehen der Substanz, ihr Verhalten gegen Lösungsmittel und die Beschaffenheit des in Nadeln krystallisirenden Chlorhydrates.

Noch sei erwähnt, dass wenn Melam $C_6H_9N_{11}$ mit concentrirtem wässerigen Ammoniak im Rohre einige Stunden auf etwa 180° erhitzt wird, ebenfalls Melamin entsteht; die Besprechung dieser Bildungsweise passt aber nicht in den Rahmen der vorliegenden Arbeit und soll bei anderer Gelegenheit erfolgen.

Wir — Herr Friedreich und ich[2] — haben in einer jüngst publicirten Abhandlung über das Ammelin bereits ausgesprochen, dass wir für das Melamin die Isostructur annehmen; heute sei dies ausführlicher begründet:

Klason stellt für das Dicyandiamid eine Amidformel

$$NH_2.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\diagup N \diagdown}{\diagdown N \diagup\!\!\diagup}C.NH_2$$

auf; es würde daher eine analoge Constitution mit dem von A. W. Hofmann als einem Amid formulirten Melamin besitzen:

$$NH_2.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\diagup N.C(NH_2)\diagdown\!\!\diagdown}{\diagdown N:C(NH_2)\diagup}N.$$

Diese analoge Constitution sollte doch ein analoges Verhalten beider Körper zur Folge haben.

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 10, S. 94.

[2] Monatshefte für Chemie, Bd. 11, S. 59.

Vom Dicyandiamid sind seine additionellen Reactionen mit Wasserstoff, Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak bekannt, bei welchen es Methylamin, Guanylharnstoff, Guanylthioharnstoff und Biguanid bildet.

Ich habe mich nun überzeugt, dass Melamin keiner dieser Additionsreactionen fähig ist. Erhitzt man es mit Wasser, Schwefelammonium oder Ätzammoniak, so erreicht man bei 150 bis 170° gar nichts, über etwa 180° findet totale Zersetzung statt. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren erleidet es allerdings Veränderungen, aber nicht in einer Wasseraufnahme, sondern lediglich in einem Austausche von Imidgruppen gegen Sauerstoff bestehend.

Behandelt man Melamin mit nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) bei gewöhnlicher Temperatur, so findet nichts weiter als Bildung von salzsaurem Melamin statt. Es wurde daher mit Salzsäure und Zink anhaltend erhitzt, um zu sehen, wie es sich bei höherer Temperatur gegen nascirenden Wasserstoff verhält. Nach entsprechender Einwirkung wurde die erkaltete Flüssigkeit mit starkem Alkohol im Überschusse versetzt, wodurch ein weisser Niederschlag herausfiel; derselbe enthielt, nachdem er aus heisser Sodalösung umkrystallisirt ward, 55·23% N und erwies sich auch nach seinem sonstigen Verhalten als Ammelin $C_3H_5N_5O$, welches 55·12% N verlangt.

Aus dem essigsauer gemachten Filtrate von Ammelin wurde das Zink mit Schwefelwasserstoff entfernt; das mit Salzsäure abgedampfte Filtrat vom Schwefelzink wurde mit Kalilauge destillirt und das Destillat in Salzsäure aufgefangen; die vorgeschlagene Salzsäure gab einen festen, nicht zerfliesslichen Abdampfrückstand, welcher beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform keine Carbylaminreaction zeigte. 0·3381 *g* dieses Rückstandes lieferten 0·9071 *g* AgCl, entsprechend 66·37% Cl. Salmiak verlangt 66·36% Cl.

Beim anhaltenden Erhitzen von Melamin mit Salzsäure und Zink und nach darauffolgender Destillation mit Ätzkali wurde demnach kein anderer Effect erzielt, als die Bildung von Ammelin und Ammoniak. Nun ist aber seit geraumer Zeit bekannt, dass Säuren oder Alkalien in dieser Weise auf Melamin einwirken; der nascirende Wasserstoff addirte sich also nicht zum Melamin.

Aus diesen Versuchen muss eine verschiedene Constitution des Dicyandiamids und Melamins gefolgert werden; sie sind nicht beide zu gleicher Zeit Imide, aber auch nicht Amide. Aus den Additionsreactionen des Cyanamids und Dicyandiamids schliessen Bamberger und Rathke ganz richtig, dass beide Cyanide (Cyanammoniak und Cyanguanidin) sind. Das Nichteintreffen dieser Additionsreactionen beim Melamin lässt dieses bestimmt nicht als ein Cyanid erscheinen. Es kann also noch ein Amid oder Imid sein. Um dies zu entscheiden, ist es nöthig, die Bildungsweisen des Melamins ins Auge zu fassen, da sein chemisches Verhalten allein eine Lösung dieser Frage nicht erhoffen lässt. Die Entstehung desselben aus Melam oder Rhodanammonium kann dabei nicht in Betracht kommen, weil der Melambildungsprocess selber erst seiner Erklärung harrt.

Die massgebenden Bildungsweisen des Melamins sind also folgende:

a) Seine Bildung beim Erhitzen von Cyanamid durch Polymerisation (Drechsel);
b) Erhitzen von Guanidinsalzen für sich (Claus, Nencki, Smolka und Friedreich);
c) Erhitzen von Dicyandiamid mit Guanidincarbonat (Smolka und Friedreich);
d) Erhitzen von Biguanidsalzen mit Guanidincarbonat (Smolka und Friedreich);
e) Erhitzen von Cyanurchlorid mit Ammoniak (Cloëz und Cannizzaro, Klason, A. W. Hofmann);
f) Erhitzen von Trithiocyanursäuretrimethylester mit Ammoniak (A. W. Hofmann) und aus normalen Cyanursäureestern mit Ammoniak (Ponomarew u. A.).

Ad *a)* Von alkylirten Cyanamiden ist mit Sicherheit bekannt, dass sie sich in der Hitze zu alkylirten Isomelaminen polymerisiren; nichts liegt näher als die Annahme, auch das gewöhnliche Cyanamid polymerisire sich zu Isomelamin. Es wurde gesagt, beim Erhitzen von Cyanamid sei die Ausbeute an Melamin zu minimal, um als ein Beweis für die Isostructur desselben herangezogen werden zu können. Die Ausbeute ist wirklich sehr gering, allein sie kann nach den Versuchsbedingungen auch nicht

ergiebiger erwartet werden; denn sind einmal 140° erreicht, so steigt die Temperatur mit solcher Rapidität und die Reaction verläuft mit solch einer Heftigkeit, dass das entstandene Melamin in Melam übergehen muss. Die geringen Mengen des erhaltenen Melamins sind nur die Reste, die der Umwandlung in Melam entgingen. Dass dem so ist, geht aus folgendem Versuch hervor: Erhitzt man Cyanamid in einer dünnwandigen Eprouvette bis zum beginnenden Knistern und wirft man dann die Eprouvette in kaltes Wasser, so resultiren zwar noch immer geringe, aber doch bedeutendere Ausbeuten an Melamin, als wenn man auf gewöhnliche Weise verfährt. Die rasche Abkühlung wehrt wenigstens dem in der Nähe der Glaswand befindlichen Melamin die Umwandlung in Melam. Melamin verwandelt sich eben bei etwa 200° leicht in Melam; dies folgt aus den bereits hierüber angestellten Versuchen und wird von mir noch bei späterer Gelegenheit ausführlicher dargethan werden. Die leichte Wandelbarkeit des Melamins in Melam erklärt auch die Schwierigkeit, mit der das erstere beim Schmelzen von Rhodanammonium zu erhalten ist; wenn man die Temperatur noch so sorgfältig regelt, immer entsteht viel Melam und nur wenig Melamin, so dass man sogar früher meinte, in der Rhodanschmelze sei überhaupt kein Melamin, sondern entstehe erst aus dem darin enthaltenen Melam durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure.

Ich glaube somit, dass sich Cyanamid thatsächlich beim Erhitzen zu Melamin polymerisirt, nur hält es schwer, das gebildete Melalamin vor der Umwandlung in Melam zu bewahren. Wenn es sich aber polymerisirt, so ist kein Grund abzusehen, warum dabei nicht auch Isomelamin entstehen sollte, da ja doch alkylirte Cyanamide beim Erhitzen alkylirte Isomelamine geben.

Drechsel[1] fand, dass beim Erhitzen von trockenem Cyanamid zunächst Dicyandiamid entsteht; man kann annehmen, dass dieses ein weiteres Molekül Cyanamid addirt und damit in ähnlicher Weise — jedoch unter gleichzeitiger Schliessung der Atomkette zu einem Ringe — ein Triguanid, d. i. Melamin bildet, wie Cyanamid mit Guanidin Biguanid:

---

[1] Journal für praktische Chemie, Bd. 13, S. 331.

$$NH_2.CNH.NH_2+CN.NH_2 = NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2;$$

$$(CN)NH.CNH.NH_2+CN.NH_2 = CNH\begin{matrix}\diagup NH.CNH \diagdown \\ \diagdown NH.CNH \diagup\end{matrix}NH.$$

Die Bildung von Melamin aus Cyanamid, in dieser Weise betrachtet, bestätigt also die Imidformel des Melamins.

Ad *b)* Dieser Process ist völlig analog der Bildung von Cyanursäure beim Erhitzen von Harnstoff; es ist schwer, den Vorgang anders als durch folgendes Schema zu erklären:

$$CNH\begin{matrix}\diagup NH.H \\ \diagdown NH_2\end{matrix} \quad \begin{matrix} NH_2.CNH.NH.H \\ \\ H.NH-CNH-NH_2\end{matrix} =$$

$$= 3\,NH_3+CNH\begin{matrix}\diagup NH.CNH \diagdown \\ \diagdown NH.CNH \diagup\end{matrix}NH.$$

Darnach muss aber das Melamin eine Imidverbindung sein.

Ad *c)* Das Entstehen von Melamin aus Dicyandiamid und Guanidin ist der Bildung von Ammelin aus Dicyandiamid und Harnstoff an die Seite zu stellen. Vom Dicyandiamid wurde — soweit überhaupt möglich — der Nachweis erbracht, dass es Cyanguanidin ist. Ist dem so, dann addirt es Guanidin, d. i. Guanylammoniak gerade so, wie es mit Ammoniak Biguanid bildet, nur schliesst sich jetzt die Atomkette unter gleichzeitigem Ammoniakaustritt zu einem Ringe und es entsteht ein Triguanid, i. e. Melamin:

$$(CN)NH.CNH.NH_2+NH_3 = NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2;$$

$$(CN)NH.CNH.NH_2+\underset{\text{Guanidin}}{(NH_2.CNH.N).H_2} =$$

$$= [NH_2.CNH.NH.CNH.NH.CNH.NH_2] =$$

$$= NH_3+CNH\begin{matrix}\diagup NH.CNH \diagdown \\ \diagdown NH.CNH \diagup\end{matrix}NH.$$

Ad *d)* Ähnlich gibt das Biguanid, welches doch sicher Imidgruppen enthält, und Guanidin, das ein Amidin der Kohlensäure ist, ein Triguanid oder Melamin:

$$NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2+NH_2.CNH.NH_2 =$$

$$= CNH\left\langle\begin{matrix} NH.CNH \\ NH.CNH \end{matrix}\right\rangle NH+2NH_3.$$

Die Bildungsweisen *a)* bis *d)* lassen somit schliessen, dass das Melamin ein Triguanid, also eine Imidverbindung ist.

Ad *e)* und *f)*. Beiden Vorgängen liegt ein gemeinsames Princip zu Grunde, die Vereinigung des Radicals Cyanur

$$N\left\langle\begin{matrix} \overset{|}{C}:N \\ \underset{|}{C}.N \end{matrix}\right\rangle C-$$

mit drei Amidogruppen:

$$N\left\langle\begin{matrix} CCl:N \\ CCl.N \end{matrix}\right\rangle CCl+3NH_3=3HCl+N\left\langle\begin{matrix} C.(NH_2):N \\ C.(NH_2).N \end{matrix}\right\rangle C.(NH_2);$$

Melamin, d. i. Cyanuramid

$$N\left\langle\begin{matrix} C(S.CH_3):N \\ C(S.CH_3).N \end{matrix}\right\rangle C(S.CH_3)+3NH_3 =$$

$$= 3CH_3.SH+N\left\langle\begin{matrix} C(NH_2):N \\ C(NH_2).N \end{matrix}\right\rangle C(NH_2).$$

An der Constitution des Cyanurchlorids und des Esters sind keine Zweifel zulässig, somit sollte man meinen, das nach diesen Methoden entstandene Melamin wäre normal und mit dem nach *a)* bis *d)* gewonnenen isomer. Nun ist dies aber nicht der Fall, es ist mit dem früheren identisch und die Frage ist jetzt die, ob das Melamin — welches, nach allen diesen verschiedenen Methoden dargestellt, immer dieselben Eigenschaften besitzt — überhaupt ein Amid oder Imid ist.

Die Auffassung des nach *a)* bis *d)* erhaltenen Melamins als Amid stösst auf geradezu unüberwindliche Schwierigkeiten; unschwer lässt es sich hingegen zeigen, dass die in *e)* und *f)* entstehende Verbindung sehr wohl ein Imid sein kann. Man braucht nur Rathke's treffliche Erklärung der Additionsreactionen der Cyanide auf das Cyanurchlorid zu übertragen und sofort wird es verständlich, wie von einer Cyanurverbindung ein Guanidinderivat (Triguanid) deriviren kann.

Rathke[1] sagt, dass wenn sich eine Cyanverbindung mit den Elementen eines solchen Moleküls vereinigt, das unter günstigen Umständen in zwei zweiwerthige Gruppen zerspalten werden kann, z. B. $H_2:O$, $H_2:S$, $NH:H_2$, sich die eine dieser Gruppen an das Kohlenstoffatom, die andere aber an das Stickstoffatom des Cyans anheftet, indem die dreifache Bindung dieser beiden Atome in eine einfache übergeht. So gibt Cyanamid und Ammoniak Guanidin:

$$\begin{matrix} C\equiv N \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} NH \\ \| \\ H_2 \end{matrix} = C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ =NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}.$$

Eine ganz ähnliche Erklärung gestattet auch die Bildung Triguanids aus dem Cyanurchlorid und dem Trithiocyanursäuretrimethylester; zunächst trennen sich die drei Chloratome vom Cyanur und das Ammoniak spaltet sich in die zwei Gruppen NH'' und H_2'', wobei gleichzeitig die doppelte Bindung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome im Cyanur aufgehoben wird, so dass jedes Kohlenstoffatom zwei, jedes Stickstoffatom aber eine freie Valenz zur Verfügung bekommt:

$$N\begin{matrix} \diagup C.Cl:N\diagdown \\ \diagdown C.Cl.N\diagup \end{matrix}C.Cl \text{ gibt } -N\begin{matrix} \diagup C.N\diagdown \\ \diagdown C.N\diagup \end{matrix}C= \text{ und } Cl_2.$$

Das Chlor verbindet sich mit Wasserstoff zu drei Molekülen Chlorwasserstoff. Nun bleibt noch der sechsgliederige Kohlenstickstoffring, ferner drei Imidgruppen und drei Wasserstoffatome aus dem Ammoniak übrig; die sechs Affinitäten der drei Kohlen stoffatome werden von den drei Imidgruppen, die drei Valenzen der Stickstoffatome durch die restirenden drei Wasserstoffatome gesättigt, und das Triguanid (Melamin), welches auf diese Weise zu Stande kommt, besitzt dieselbe Structur wie die nach den Methoden *a)* bis *d)* dargestellte Verbindung.

Es wäre auch ganz gut denkbar, dass im Cyanurchlorid anfänglich wirklich die drei Chloratome durch drei Amidogruppen ersetzt werden, wodurch das normale Melamin (Cyanuramid) entstehen müsste; bei höherer Temperatur übergeht es aber in

[1] Berl. Ber., Bd. 18, S. 3102.

die beständigere Isoverbindung. Thatsächlich wurde ja öfters beobachtet, dass normale Cyanurverbindungen in der Hitze sich in die stabileren Isoverbindungen verwandeln. Ob dem wirklich so ist, ginge allerdings schwer zu erhärten; am Ende ist es auch gleichgiltig, ob das gerade im Entstehen begriffene Melamin Cyanuramid ist oder nicht, wenn man es einmal in Substanz dargestellt hat, ist es ein Körper der Isoreihe.

Die Erklärung der Bildung des Triguanids (Melamins) aus Cyanursäure- und Thiocyanursäureestern lässt sich in der beim Cyanurchlorid angeführten Weise geben.

Anders gestaltet sich die Sachlage, wenn Amine auf Cyanurchlorid oder Ester der normalen Thiocyanursäure zur Einwirkung kommen; hier entstehen die beständigeren normalen Alkylverbindungen des Cyanurs, die sich vom hypothetischen normalen Melamin ableiten und sich von den alkylirten Derivaten des Isomelamins sehr wohl unterscheiden. Sie sind eben zum wesentlichen Unterschiede von ihrer Muttersubstanz, dem normalen Melamin, existenzfähig.

Nach Darlegung dieser Gründe und mit Hinweis auf die Erörterung der Constitution des Ammelins, Ammelids und der Cyanursäure, welche Verbindungen mit dem Melamin eine genetische Reihe bilden, sehe ich in dem Melamin ein Triguanid

$$NH \left\langle \begin{matrix} CNH.NH \\ CNH.NH \end{matrix} \right\rangle C.NH.$$

Unter dieser Voraussetzung wird auch die Bildung des Melamins beim Schmelzen von Rhodanammonium erklärlich; das Entstehen eines Cyanuramids aus Rhodanammonium durch die Zwischenstufen von Thioharnstoff und Rhodanguanidin stösst hingegen in seiner Erklärung auf grosse Schwierigkeiten.

Bekanntlich übergeht Rhodanammonium beim Erhitzen auf 160° in den isomeren Thioharnstoff; dieser gibt bei längerem Erhitzen auf 170—180° Rhodanguanidin und thiokohlensaures Ammon:[1]

$$5CS(NH_2)_2 = 2CH_5N_3.CNSH + (NH_4)_2CS_3.$$

[1] Beilstein's Handbuch. 2. Aufl., 1. Bd., S. 1065.

Die Bildung von Guanidin könnte folgend erklärt werden:
Thioharnstoff wird, wie bekannt, von Metalloxyden zu Cyanamid entschwefelt:

$$CS(NH_2)_2 + HgO = HgS + H_2O + CN.NH_2.$$

Beim Schmelzen von Rhodanammonium nascirt Ammoniak und dies führt wohl, da es eine Basis ist, die Entschwefelung des entstandenen Thioharnstoffes in ähnlicher Art wie ein Metalloxyd herbei:

$$CS(NH_2)_2 + NH_3 = CN.NH_2 + NH_4.HS (= NH_3 + H_2S).$$

Das Cyanamid polymerisirt sich in der hohen Temperatur theilweise sofort nach III., 1., *a)* zu Melamin (welches sich dann allmählig in Melam und Ammoniak zersetzt).

Ein anderer Theil des Cyanamids addirt aber Ammoniak, wodurch Guanidin entsteht:

$$CN.NH_2 + NH_3 = HN_2.CN.NH_2.$$

Guanidinsalze geben nun — je nach Art ihrer Säure — zwischen 200—300° Melamin, indem drei Moleküle Guanidin unter Ammoniakentbindung zu einem Triguanid zusammentreten (III., 1., *b)*):

$$3CH_5N_3 = 3NH_3 + C_3H_6N_6.$$

Allerdings wäre es einfacher, anzunehmen, Rhodanammonium gebe direct unter Schwefelwasserstoffverlust Melamin:

$$3CN.S(NH_4) = 3H_2S + (CN.NH_2)_3.$$

Ja, es könnte dies sogar für eine Bestätigung des Amid formel desselben angenommen werden; dabei bliebe jedoch die vorhergehende Bildung von Thioharnstoff und Guanidin in der Rhodanammoniumschmelze ohne Berücksichtigung, und eine solche Annahme könnte daher nie den gefundenen Thatsachen Rechnung tragen.

In noch höherer Temperatur zerfällt das in der Schmelze entstandene Melamin in Melam und Ammoniak und aus Melam bilden sich durch weitere Ammoniakentbindung Melem und endlich Mellon. Ich bin daran, auch diesen Theil des Calcinirungs-

processes des Rhodanammoniums zu studiren und stelle Versuche an, welche die Aufklärung der Constitution der Melamverbindungen zum Zwecke haben. Bis nun fand ich, dass Melam wieder zu Additionsreactionen befähigt ist und schliesse daraus, dass dem Melam nicht die übliche Formel zweier mit einander verbundenen Cyanuramidreste zukommt, sondern dass es wie das Cyanamid und Dicyandiamid eine wahre Cyanverbindung ist. Weitere Versuche sollen entscheiden, ob ich mich mit dieser Annahme nicht im Irrthume befinde.

Neben dem Processe, dessen Resultat die Bildung von Melamin und in letzter Richtung die Bildung von Mellon ist, spielen sich aber in der Rhodanschmelze noch andere Vorgänge ab, die zur Zeit noch völlig unbekannt sind, und welche die Entstehung von Thioprussiamsäuren und vielleicht von noch anderen Körpern zur Folge haben.

2. Ammelin $C_3H_5N_5O$.

Ammelin entsteht ausser aus Melam und Thiammelin aus Chlorcyanurdiamid beim Kochen mit Alkalien und beim Kochen von Diamidocyanursäureestern oder Diamidothiocyanursäureestern mit Salzsäure (Klason); ferner aus Dicyandiamid und Harnstoff oder Urethan und endlich aus Biguanid und Harnstoff oder Urethan (Bamberger, Smolka und Friedreich).

In letzter Zeit habe ich mit Herrn Friedreich[1] ausführlich dargethan, dass dem aus Dicyandiamid und Biguanid dargestellten Ammelin, sowie dem Phenylammelin die Isostructur zukommt. Um Wiederholungen zu vermeiden weise ich auf die citirte Arbeit hin. Hier sei nur noch Folgendes nachgetragen:

Vom Harnstoff ist es bekannt, dass er sich mit Amiden zu substituirten Harnstoffen verbinden kann, so gibt z. B. Harnstoff und Anilin Phenylharnstoff, respective den in der Hitze beständigeren symmetrischen Diphenylharnstoff.

Ich fasse nun die Einwirkung von Harnstoff auf Dicyandiamid und Biguanid in ähnlichem Sinne auf: Das Biguanid hat zwei Amidogruppen, repräsentirt also gleichsam zwei Amide und kann beide Amidogruppen des Harnstoffes substituiren; das

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 11. S. 50 und 11.

Resultat der Substitution ist Biguanylharnstoff, d. i. Ammelin.

Das Dicyandiamid enthält eine Cyan- und eine Amidogruppe; es addirt daher eine Amidogruppe des Harnstoffes, die andere substituirt es unter Austritt von Ammoniak und es kommt wieder Biguanylharnstoff zu Stande.

Seit längerer Zeit weiss man, dass Carbaminsäureester beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohre in Harnstoff und Alkohol zerfallen; so gibt Urethan mit Ammoniak Harnstoff und Äthylalkohol.

$$NH_2.CO.OC_2H_5 + H.NH_2 = C_2H_5.OH + NH_2.CO.NH_2.$$

Später hat E. Bamberger[1] eine Synthese des Guanylharnstoffes aus Urethan und Guanidin, d. i. Guanylammoniak, beschrieben:

$$NH_2.CO.OC_2H_5 + H.NH.CNH.NH_2 = C_2H_5.OH. + \\ + NH_2.CO.NH(CNH.NH_2).$$

Das Verhalten des Ammoniaks und des Guanidins zu Urethan liess mich vermuthen, dass Amide überhaupt auf Urethan (und Carbaminsäureester im Allgemeinen) in gleicher Weise reagiren und damit neben Alkohol substituirte Harnstoffe geben könnten.

Besitzt dieser Satz allgemeinere Giltigkeit, so musste ja auch aus Biguanid, respective Dicyandiamid und Urethan ein substituirter Harnstoff, d. i. Ammelin entstehen.

Um das Zutreffen der Annahme zu prüfen, studirte ich

Die Einwirkung des Urethans auf Amide.

a) Urethan und Anilin.

Beide wurden in äquimolecularem Verhältnisse im Paraffinbade etwa eine halbe Stunde lang auf 180—185° erhitzt; die Schmelze ergab nach dem Lösen in Alkohol und nach erfolgter Concentration der Lösung einen in Nadeln krystallisirenden Körper, jedoch nur in minimaler Ausbeute. Um diese ergiebiger zu gestalten, kam ein Gemenge im Verhältnisse von einem

[1] Berl. Ber., Bd. 20, S. 69.

Molekül Urethan und drei Molekülen Anilin in ein auf 180—185° erhitztes Paraffinbad; nach einstündigem Erhitzen wurde die Schmelze mit Alkohol ausgekocht. Das erkaltete Filtrat schied feine Nadeln aus, die nach entsprechender Reinigung den Schmelzpunkt von 234° zeigten.

0·2284 *g* dieser Substanz gaben bei 733·4 *mm* Druck und 17° 26·8 cm^3 = 13·39% N.

Der symmetrische Diphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_5)_2$ schmilzt bei 235° und enthält 13·21% N.

Das ganze Aussehen des Productes und seine Löslichkeitsverhältnisse, der Schmelzpunkt und sein Stickstoffgehalt lassen erkennen, dass bei der Reaction symmetrischer Diphenylharnstoff entstanden war. Wenn man sich erinnert, wie leicht der Phenylharnstoff in der Hitze in Diphenylharnstoff übergeht und zudem erwägt, dass mit einem Überschusse an Anilin gearbeitet wurde, wird man wohl annehmen können, bei diesem Processe bilde sich zuerst, aber als nicht leicht fassbares Product, Phenylharnstoff $CO(NH_2)(NH.C_6H_5)$, der dann weiter in Diphenylharnstoff übergeht:

$$NH_2.CO.OC_2H_5+H.NH.C_6H_5 = C_2H_5.OH+NH_2.CO.NH(C_6H_5).$$

b) Urethan und α-Naphthylamin.

Beide wurden im Verhältnisse gleicher Moleküle gemischt und die Mischung etwa eine Stunde lang im Paraffinbade auf 180—185° erhitzt. Die Schmelze löste sich in kochendem Alkohol nur ungemein schwierig auf; aus der alkoholischen Lösung fielen beim Erkalten sehr kleine, weisse Nädelchen heraus, welche bei 267°, jedoch unter Zersetzung schmolzen.

0·3002 *g* Substanz gaben bei 729·1 *mm* Barometerstand und 16·5° 24·3 cm^3 = 9·20% N.

Die Krystallform, der Schmelzpunkt, die sehr geringe Löslichkeit in Alhohol, sowie der gefundene Stickstoffgehalt beweisen, dass hier der symmetrische Dinaphthylharnstoff $CO(NH.C_{10}H_7)_2$ vorlag, in welchem 8·97% N enthalten sind und von dem es bereits bekannt ist, dass er beim Schmelzen von Harnstoff mit salzsaurem α-Naphthylamin entsteht.

Die Ausbeute ist, wie übrigens auch bei der Darstellung von Diphenylharnstoff aus Urethan, eine unbefriedigende.

Auch hier bildet sichwohl zunächst Naphthylharnstoff, der dann mit dem noch nicht in Action getretenen Amin zu dem Biderivat zusammentritt:

$$NH_2.CO.OC_2H_5+H.NH.C_{10}H_7 = NH_2.CO.NH(C_{10}H_7)+C_2H_5.OH.$$

c) Urethan und Acetamid.

Ich versuchte, beide Körper unter verschiedenen Umständen auf einander einwirken zu lassen: Urethan auf überschüssiges Acetamid und umgekehrt bei Temperaturen von 150° bis zu 200°. Erst bei 180° findet

eine Reaction statt, aber das Reactionsproduct ist Cyanursäure und nicht, wie erwartet wurde, Acetylharnstoff. Ein einziges Mal schieden sich aus der alkoholischen Lösung der bei 180° erhaltenen Schmelze neben Cyanursäure einige Nadeln aus, welche wohl Acetylharnstoff sein konnten.

Da nun weder Urethan noch Acetamid beim Erhitzen für sich unter gewöhnlichem Druck Cyanursäure geben, hingegen wohl Acetylharnstoff in der Hitze in Cyanursäure und Acetamid zerfällt, so musste derselbe folgerichtig bei der Reaction entstanden sein, er zerfällt jedoch sofort in Acetamid und Cyanursäure und diese wurde dann an seiner Stelle gefunden:

$$NH_2.CO.OC_2H_5+H.NH.CO.CH_3 = C_2H_5.OH+NH_2.CO.NH(C_2H_3O);$$

$$3NH_2.CO.NH(C_2H_3O) = 3CH_3.CO.NH_2+C_3H_3N_3O_3.$$

In Anbetracht der Leichtigkeit, mit der Säurederivate des Harnstoffes in Cyansäure, respective Cyanursäure und Säureamide zerfallen, wurde nach den mit Acetamid gemachten Erfahrungen von weiteren Versuchen, bestehend in der Einwirkung von anderen Säureamiden auf Urethan abgesehen.

Im Ganzen sind also fünf Fälle bekannt, bei denen Amide und Urethan Harnstoffe geben:

1. Urethan und Ammoniak geben Harnstoff;
2. Urethan und Guanidin geben Guanylharnstoff;
3. Urethan und Anilin geben Phenylharnstoff;
4. Urethan und α-Naphthylamin gaben Naphthylharnstoff;
5. Urethan und Acetamid geben Acetylharnstoff.

Auf Grund dieser Synthesen kann gesagt werden, dass Urethan auf Amide unter Bildung von substituirten Harnstoffen reagirt. Da sich die Reaction erst in bedeutender Temperatur vollzieht, erhält man dabei zumeist nicht monosubstituirte Harnstoffe, sondern Producte der weiteren Einwirkung von dem entstandenen einfach substituirten Harnstoff und dem verwendeten Amid, oder Zersetzungsproducte an Stelle der substituirten Verbindungen; so gibt z. B. Anilin und Urethan als Endproduct den symmetrischen Diphenylharnstoff, Acetamid und Urethan aber Cyanursäure und Acetamid.

Die vorstehenden Versuche zeigen also, dass sich Urethan mit Amiden in der That zu substituirten Harnstoffen vereinigt; derselbe Vorgang sind nun auch die Ammelinsynthesen aus Urethan und Biguanid, beziehungsweise Dicyandiamid. Im ersteren Falle tritt Alkohol aus und die Substitution erfolgt gerade so, als wenn zwei Moleküle Anilin auf Urethan einwirken würden:

$$NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2+NH_2.CO.OC_2H_5 =$$

$$=C_2H_5.OH+NH_3+NH\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\CNH.NH\end{matrix}\right\rangle CNH.$$

Im zweiten Falle findet ebenfalls Bildung von Alkohol statt, zugleich aber eine Addition der Amidogruppe des Urethans zur Cyangruppe des Dicyandiamids und es entsteht wieder Ammelin:

$$CN.NH.CNH.NH_2+NH_2.CO.OC_2H_5 =$$

$$= C_2H_5.OH+NH\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\CNH.NH\end{matrix}\right\rangle CNH.$$

Sowohl die Urethan-, wie die Harnstoffsynthesen des Ammelins beweisen somit, dass das Ammelin ein substituirter Harnstoff, nämlich Biguanylharnstoff ist, ähnlich wie das aus Guanidin und Harnstoff oder Urethan und das aus Cyanamid und Harnstoff entstehende Dicyandiamidin einen substituirten Harnstoff, nämlich Guanylharnstoff, vorstellt.

Im Übrigen verweise ich auf die Abhandlung „Zur Kenntniss Ammelins“,[1] in welcher auch der hier nicht vollständig gebrachte Literaturnachweis über Ammelin und die zu ihm gehörigen Verbindungen zu finden ist.

Die Synthesen des Ammelins aus Chlorcyanurdiamid und Cyanurestern lassen sich ebenfalls mit der Imidnatur des Ammelins in Einklang bringen, wenn man — wie dies beim Melamin ausgeführt erscheint — annimmt, dass das Ammelin als eine normale Cyanurverbindung im freien Zustande nicht existenzfähig ist. Jedenfalls ist's einfacher und den chemischen Thatsachen entsprechender, diesen Ausweg zu wählen, denn anzunehmen, bei den Synthesen des Ammelins, welche es als einen substituirten Harnstoff erscheinen lassen, entstehe unter den bedenklichsten Atomverschiebungen ein Amid.

3. Melanurensäure oder Ammelid, $C_3H_4N_4O_2$.

Klason fand das sogenannte „Ammelid“ $C_6H_9N_9O_3$ aus einem Gemenge von Ammelin und Melanurensäure bestehend und

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 11, S. 42.

schlug für diese den Namen „Ammelid“ vor. Ich kann Klason's Wahrnehmung bestätigen: einigemale glaubte ich der Verbindung $C_6H_9N_9O_3$ begegnet zu sein, immer stellte sie sich jedoch als ein Gemenge von Ammelin und Melanurensäure heraus, das sich durch wiederholtes Auskochen mit Sodalösung trennen liess. Da nun die Melanurensäure keine „Säure“ ist, schliesse ich mich dem zweckmässigen Vorschlage Klason's an, auf sie den alten Namen „Ammelid“ zu übertragen.

In einer früheren Arbeit[1] haben wir — Herr Friedreich und ich — die Bildung von Ammelid beim längeren Schmelzen von Guanidincarbonat mit einem starken Überschusse von Harnstoff constatirt und haben damals der Vermuthung Raum gegeben, dass sich dabei wohl — wie Baumann bereits lehrte — zunächst Guanylharnstoff (Dicyandiamidin) bilde, welcher dann mit dem überschüssigen Harnstoff zu Ammelid zusammentrete.

Ist dies richtig, so muss Ammelid aus Dicyandiamidin und Harnstoff zu erhalten sein.

Ich habe gleiche Gewichtsmengen von Dicyandiamidinchlorhydrat und Harnstoff eine Stunde lang bei 170—180° geschmolzen. Aus der anfänglich klaren Schmelze schied sich bald ein weisser Körper aus; um das eventuell entstandene Ammelid zu gewinnen wurde derselbe Weg eingeschlagen, den Striegler[2] zur Darstellung der Melanurensäure aus rohem Melam vorgeschrieben: Die Schmelze ward erst mit Wasser ausgekocht, dann in heisser Schwefelsäure gelöst. Aus der erhaltenen Lösung scheidet sich ein krystallisirtes Salz aus, gerade wie es bei der Melanurensäure der Fall ist. Der Niederschlag wurde in heissem Ätzammoniak gelöst; aus dieser Lösung fielen beim Erkalten weisse Nadeln vom Aussehen des melanurensauren Ammoniaks. Sie wurden abgesaugt und bei 120° getrocknet; daraufhin verwandelten sie sich unter Verlust von Ammoniak in ein kreideweisses Pulver, das die Eigenschaften des Ammelids zeigte.

0·1618 *g* desselben gaben bei 739·9 *mm* Druck und 14° 60·4 cm^3 = 43·42% N (für Ammelid $C_3H_4N_4O_2$ berechnet 43·75% N).

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 10, S. 94.

[2] Journal für praktische Chemie [2], Bd. 33, S. 162—163.

Es wurde also wirklich auf diese Weise Ammelid erhalten, und zwar nach dem Schema:

$$NH_2.CO.NH.CNH.NH_2+NH_2.CO.NH_2 =$$

$$= 2NH_3+CO\langle{NH.CO \atop NH.CNH}\rangle NH.$$

Darnach wäre das Ammelid ein Guanylharnstoffderivat des Harnstoffes so wie das Ammelin ein Harnstoffabkömmling des Biguanids ist; oder man kann die Melanurensäure auch für ein Guanylbiuret ansehen. Mit dieser Auffassung steht auch die Ammelidsynthese Bamberger's aus Dicyandiamid und Kohlendioxyd völlig im Einklange:

$$CN.NH.CNH.NH_2+{CO \atop \| \atop O} = CO\langle{NH.CNH \atop NH.CO}\rangle NH,$$

welche zugleich als eine Addition eines in die zwei zweiwerthigen Gruppen CO'' und O'' zerfallenden Moleküls zu einem Cyanide zu betrachten ist.

Ferner deutet das Auftreten von Melanurensäure bei der langsamen Destillation von Harnstoff (Liebig, Wöhler, Drechsel), sowie ihre wenn auch minimale Bildung aus Phosgengas $CO.Cl_2$ und Ammoniak (Bouchardat) ebenfalls darauf hin, dass sie ein Harnstoffderivat ist, dessen Molekül die obbezeichnete Structur besitzt. Ihre Entstehung aus Amidocyanursäure- und Amidothiocyanursäureestern (Klason) wäre wie die Bildung von Ammelin und Melamin aus Cyanurderivaten wieder in der Art zu deuten, dass man annimmt, normale Cyanurderivate des Ammoniaks, Wassers (und Schwefelwasserstoffes) seien im freien Zustande nicht existenzfähig, es bilden sich vielmehr an ihrer Stelle, dort wo man ihr Auftreten erwarten könnte, die beständigeren isomeren Imidverbindungen.

4. Cyanursäure $C_3H_3N_3O_3$.

Ich versuchte eine Synthese der Cyanursäure aus Biuret und Urethan; an Stelle des Urethans hätte auch Harnstoff genommen

werden können: allein beweiskräftig wäre eine solche Synthese aus dem Grunde nicht, weil Cyanursäure schon beim Erhitzen des Biurets und des Harnstoffes für sich auftritt.

Man erhält in der That aus Biuret und Urethan Cyanursäure. Einmal bestimmte ich auch die quantitative Ausbeute: 1·5 *g* Biuret wurden mit überschüssigem Urethan eine halbe Stunde auf 150° erhitzt; es fand Schmelzung und Entwicklung von ammoniakalischen Dämpfen statt. Nach dem Auskochen der Schmelze mit Wasser schied sich aus dem erkalteten Filtrat Cyanursäure aus, die wasserfrei 0·84 *g* wog. Der Rückstand aus dem abgedampften Filtrat enthielt 0·08 *g* in kaltem Alkohol unlösliche Substanz, die eine sehr starke Biuretreaction zeigte, weshalb ich sie für Biuret nehme; nach Abzug desselben erübrigen 1·42 *g* Biuret, welche in Wirklichkeit mit dem Urethan reagirten.

Aus diesen 1·42 *g* Biuret allein sollten nach der Gleichung

$$3\,C_2H_5N_3O_2 = 2\,C_3H_3N_3O_3 + 3\,NH_3 \qquad \text{I)}$$

1·184 *g* Cyanursäure entstehen. Nach der Gleichung

$$C_2H_5N_3O_2 + NH_2.CO.OC_2H_5 = C_3H_3N_3O_3 + C_2H_5.OH + NH_3 \qquad \text{II)}$$

wären hingegen 1·798 *g* Cyanursäure zu erwarten.

Die wirklich erhaltenen 0·84 *g* Cyanursäure stellen also 70·95% der nach Gleichung I) und 47·25% der laut Gleichung II) theoretisch zu erwartenden Menge der Cyanursäure vor; die Ausbeute erreicht also allerdings nicht einmal jenes Quantum, das sich aus, 1·42 *g* Biuret allein bilden sollte.

Nun darf aber nicht vergessen werden, dass die Reaction bei 180° stattfand, also bei einer Temperatur, die nicht den Schmelzpunkt des Biurets erreichte. Aus diesem Grunde ist im vorliegenden Falle eine Bildung der Cyanursäure aus Biuret allein nicht wahrscheinlich.

Ein Irrthum hinsichtlich der Identität dieses Productes mit Cyanursäure ist ausgeschlossen; denn abgesehen davon, dass die Krystalle wasserhältig waren, gaben sie mit Kupfervitriol und Ammoniak den bekannten violettrothen Niederschlag und 0·1565 *g* derselben lieferten bei 728·1 *mm* Druck und 17° 45·4 cm^3 = 32·86% N (Cyanursäure verlangt 32·56% N).

Mir handelte sich's darum, möglichst viele Beweise zu erbringen, dass in der Cyanursäure Carbonylgruppen enthalten sind, welche zugleich gegen die Annahme einer normalen Structur der Cyanursäure sprechen. Sehr wichtig schien mir da der Versuch, ob aus Urethan allein nicht schon Cyanursäure zu erhalten sei; Aussicht auf Erfolg war damit verbunden, denn Pinner stellte ja aus Thiourethan ebenfalls Cyanursäure dar. Das Urethan ist ein Ester der Carbaminsäure, von der meines Wissens noch niemals bezweifelt worden ist, dass in ihrem Molekül eine Carbonylgruppe enthalten wäre.

Früher hatte ich mich schon überzeugt, dass Urethan beim Erhitzen in einem offenen Gefässe keine Cyanursäure gibt; daher konnte ich nur von der gleichzeitigen Anwendung von Druck ein Gelingen des Versuches erwarten.

Und wirklich, wenn Urethan im geschlossenen Rohre eine Stunde lang auf 200° erhitzt wird, so bildet sich Cyanursäure. Der krystallinische Röhreninhalt wurde mit kaltem Wasser abgespült und dann in heissem Wasser gelöst; aus der Lösung fiel beim Erkalten ein weisses krystallinisches Pulver vom Aussehen der Cyanursäure, welches auch mit ammoniakalischer Kupfervitriollösung wie diese reagirte.

0·1259 *g* Substanz gaben bei 732·4 *mm* Barometerstand und 18° 36·2 *cm*³ = 32·65% N (für Cyanursäure berechnen sich 32·56%).

Das Urethan reagirt also in der That in der Hitze und unter Druck auf sich selbst wie auf ein Amid und gibt Alkohol und Cyansäure, welche sich aber in der hohen Temperatur zu Cyanursäure polymerisirt:

$$3NH_2.CO.OC_2H_5 = 3C_2H_5.OH+(CO.NH)_3.$$

Bei der Erörterung der Frage nach der Constitution der Cyanursäure empfiehlt es sich wieder, die Bildungsweisen der Verbindung einer näheren Betrachtung zu unterziehen. Ich stelle daher diese Bildungsweisen übersichtlich zusammen und will sie in drei Hauptgruppen theilen.

I. Bildung der Cyanursäure aus Tricyanverbindungen, denen die normale Constitution zukommt:

a) Aus Cyanurchlorid (Serullas) oder Cyanurbromid (Merz, Weith) und Wasser.

II. Bildung der Cyanursäure aus Körpern, die entweder Harnstoff oder dessen Derivate sind, oder doch CO- (respective CS-) Gruppen enthalten:

a) Beim Erhitzen von Harnstoff (Wöhler).
b) Beim Erhitzen von Harnsäure (Scheele, Wöhler).
c) Beim Erhitzen von Säureverbindungen des Harnstoffes (de Vry, Pelouze, Wiedemann etc.).
d) In kleiner Menge aus Phosgen und Ammoniak (Bouchabdat).
e) Beim Erhitzen von Xanthogenamid $(NH_2.CS.O(C_2H_5))$ (Debus).
f) Formamid $CHO.NH_2$ gibt in alkalischer Lösung mit Brom ein sehr unbeständiges Bromid CHO.NHBr, das sich sehr leicht in HBr und Cyansäure zersetzt, welch letztere sich zu Cyanursäure polymerisirt (A. W. Hofmann).[1]
g) Cyanformamid zerfällt beim Erhitzen auf 120° in Blausäure und Cyanursäure (Beketow).[2]

Da das Cyanformamid beim Erhitzen mit Salzsäure Acetamid liefert und beim Erhitzen mit Silberlösung in Cyan, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, kommt ihm wohl die Formel $CN.CO.NH_2$ zu; dann ist es aber sehr einleuchtend, dass es beim Erhitzen in Blausäure und Carbimid, respective Tricarbimid $(CO.NH)_3$ zerfällt:

$$3CN.CO.NH_2 = 3H.CN + (CO.NH)_3.$$

h) Trigensäure, d. i. Äthylidenbiuret $NH\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$ gibt bei der Oxydation ebenfalls Cyanursäure (Herzig).

i) Das chlorirte Methylisocyanurat $\left(C\left\langle\begin{matrix}O\\N.CH_2Cl\end{matrix}\right.\right)_3$ liefert mit Wasser die gewöhnliche Cyanursäure (A. W. Hofmann).

---

[1] Berl. Ber., Bd. 15, S. 752 und 753.
[2] Beilstein's Handbuch, 2. Aufl., I. Bd., S. 982.

k) Allophansäureester $NH_2.CO.NH.CO.OR'$ zerfallen bei der Destillation in Alkohol und Cyan-, respective Cyanursäure (A. W. Hofmann).

l) Thiourethan $NH_2CO.S(C_2H_5)$ zerfällt beim Erhitzen unter Druck glatt in Merkaptan und Cyanursäure (Pinner).

m) Ebenso verhält sich Urethan, Alkohol und Cyanursäure liefernd (Smolka).

n) Durch Polymerisation der Cyansäure (Klason).

III. Bildung der Cyanursäure aus Verbindungen, über deren Constitution nichts bekannt ist, oder über die zur Zeit noch getheilte Ansichten bestehen:

a) Bei der Einwirkung von Säuren auf Melamin, Ammelin, Ammelid und die entsprechenden Thioverbindungen, ferner auf Melam, Mellonwasserstoffsäure, Pseudoschwefelcyan und Thioprussiamsäuren.

Ich zähle die Bildung der Cyanursäure aus Melaminderivaten nicht als Beweis für die Isostructur der Säure, obzwar ich diese Derivate für Isoverbindungen anschaue.

b) Bei der Oxydation von Guanamiden mit Salpetersäure (Nencki, Bandrowski);

c) durch Erwärmen von Cyamelid mit concentrirter Schwefelsäure (Weltzien).

Beweisend für die Imidnatur der Cyanursäure sind die Synthesen II., *a)* bis *n)*; in Widerspruch damit steht die Bildungsweise I., *a)*.

Aber auch dieser Widerspruch gestattet eine Aufklärung, wenn man annimmt, das Wasser wirke auf das Cyanurchlorid und -Bromid wie auf ein wahres Cyanid, indem es in die zwei zweiwerthigen Gruppen O'' und H_2'' zerfällt, von welch letzterer Gruppe je ein Wasserstoffatom zur Bildung von Halogenwasserstoff verbraucht wird:

$$C.Cl\begin{cases} N:C.Cl \\ N.C.Cl \end{cases}N + 3\ \overset{H\ \ H}{\underset{O}{\vee}} = HCl + CO\begin{cases} NH.CO \\ NH.CO \end{cases}NH.$$

Ich halte somit auch die Cyanursäure für eine Imid- oder Isoverbindung und sehe sie für ein Triuret an, welches aus drei

Molekülen Harnstoff unter Austritt von Ammoniak geradeso entsteht, wie das Biuret aus zwei Molekülen Harnstoff.

Die Bildung von Cyanursäure beim Schmelzen von Harnstoff lässt sich nur unter Zugrundelegung der obigen Formel ungezwungen erklären. Zunächst entsteht dabei Biuret:

$$NH_2.CO.NH_2 + NH_2.CO.NH_2 = NH_3 + NH_2CO.NH.CO.NH_2.$$

Dieses sollte nun mit einem weiteren Molekül Harnstoff zu dem eigentlichen Triuret mit offener Atomkette zusammentreten, indessen findet aber eine neuerliche Ammoniakentbindung und Schliessung der Kette zu Tricarbimid statt:

$$NH_2\ CO.NH.CO.NH.CO\ NH_2 = NH_3 + (CO.NH)_3.$$

So wird es auch verständlich, warum man den Harnstoff behufs Darstellung von Cyanursäure bei allmählig gesteigerter Temperatur erhitzen muss; offenbar soll dadurch eine langsame Biuretbildung bezweckt werden, so dass in der Schmelze noch genug unveränderter Harnstoff bleibt, der zu seiner Verbindung mit dem entstandenen Biuret hinreichend Zeit findet.

Bekanntlich wird auch, und gerade bei allmählig gesteigerter Temperatur, in der Harnstoffschmelze Melanurensäure gebildet. Die Erklärung hiefür könnte in der Weise gegeben werden, dass man annimmt, ein kleiner Theil des Harnstoffes übergehe unter dem Einflusse des nascirenden Ammoniaks in Guanidin und dieses vereinige sich dann mit dem in der Schmelze bereits vorhandenen Biuret zu Guanylbiuret, d. i. Melanurensäure:

$$NH_2.CO.NH.CO.NH_2 + NH_2.CNH.NH_2 =$$

$$= 2NH_3 + CO\left\langle \begin{matrix} NH.CO \\ NH.CNH \end{matrix} \right\rangle NH.$$

Schliesslich sei noch erwähnt, dass es mir nicht gelungen ist, nach der Methode von Baumann-Udránszky ein Benzoylderivat der Cyanursäure darzustellen. Dies bestärkt mich in der Ansicht, dass die Cyanursäure keine Hydroxylverbindung, sondern vielmehr ein Imidkörper ist.

In knapper Wiederholung des vorstehend Ausgeführten fasse ich Melamin, Ammelin, Ammelid und Cyanursäure als Substitutionsproducte des Guanidins, beziehungsweise Harnstoffes auf, oder dementsprechend als Additions- und zugleich Substitutionsproducte des Dicyandiamids und der Amidodicyansäure; diese Auffassung steht mit unseren Begriffen von der Natur des Guanylguanidins und des Guanylharnstoffes in vollem Einklange, welche beide ebenfalls Substitutionsproducte des Guanidins, respective des Harnstoffes — oder Additionsproducte des Cyanamids sind; nur tritt bei Bildung der Melaminderivate die Complication ein, dass sich die siebengliederige Atomkette $NH_2.CX.NH.CX.NH.CX.NH_2$ unter Austritt von Ammoniak zu einem sechsgliedrigen Ringe $CX\langle{}^{NH.CX}_{NH.CX}\rangle NH$ schliesst, in welchem unter X Sauerstoffatome oder Imidgruppen zu denken sind.

Namentlich Rathke's Synthese des Thiammelins aus Dicyandiamid und Rhodanwasserstoff lässt mich vermuthen, dass auch die Thioderivate des Ammelins, Ammelids und der Cyanursäure Imidverbindungen sind.

Von der Rhodanwasserstoffsäure wird zwar so ziemlich allgemein angenommen, sie wäre ein Cyanid $CN.SH$; indessen muss zugegeben werden, dass sie auch Reactionen zeigt, die auf die Imidnatur derselben hinweisen; namentlich ihre Bildung aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak deutet darauf hin:

$$CS.S+NH.H_2 = CS.NH_2+H_2S.$$

Daher ist's nicht unmöglich, dass die Rhodanwasserstoffsäure auf Dicyandiamid wie ein Imid reagirt und so ein Thiammelin erzeugt, welches sich vom Ammelin in nichts unterscheidet, als in dem Ersatz eines Sauerstoffatomes durch ein Schwefelatom.

Die Bildung von Thiammelin aus Dicyandiamid und Schwefelkohlenstoff (Rathke) spricht ebenfalls mehr für seine Imid-, als für die Amidnatur; endlich gestattet noch die leichte Überführbarkeit des Thiammelins in Melamin, Ammelin und Cyanursäure den Schluss, dass ihm eine analoge Constitution wie diesen Körpern zukommt.

So möchte ich denn auch das Thiammelin und die Thiosubstitutionsproducte der Melanuren- und Cyanursäure für Imidverbindungen hinstellen. Ich hebe jedoch ausdrücklich hervor, dass durch weiteres Studium dieser Thioderivate erst festzustellen kommt, ob diese Meinung nicht eine irrige ist.

Im Allgemeinen entstehen also durch Addition von Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff zu Cyanverbindungen (Cyanamid, Cyanguanidin, Cyanharnstoff und Cyanthioharnstoff): Harnstoff, Thioharnstoff oder Guanidin, respective Biguanid, Guanylharnstoff, Biuret oder geschwefelte Derivate der beiden letzteren; es kommen also Urete und Biurete auf diese Weise zu Stande. Der leichteren Übersicht wegen habe ich diese Synthesen in der Tabelle I zusammengefasst.

Cyanamid addirt sich mit Cyanamid, Cyansäure und Sulfocyansäure zu Cyanderivaten des Guanidins, Harnstoffes und Thioharnstoffes (Tabelle II).

Biurete entstehen ferner durch Addition von Ureten mit Cyanamid, Cyansäure und Sulfocyansäure oder unter Austritt von einem Molekül Ammoniak durch Vereinigung von Ureten mit Ureten; diese Synthesen finden sich in der Tabelle III zusammengestellt.

Cyanguanidin, Cyanharnstoff und Cyanthioharnstoff addiren sich mit Cyanamid, Cyansäure und Sulfocyansäure ohneweiters, mit Ureten jedoch unter Austritt von einem Molekül Ammoniak zu Triureten; dieselben Triurete entstehen aus Biureten und Cyanamid, Cyansäure und Sulfocyansäure unter Entbindung von einem Molekül Ammoniak und durch Vereinigung von Ureten mit Biureten unter Austritt von zwei Molekülen Ammoniak. Der Analogie mit den Biureten wegen und auf Grund des beim Thiammelin Gesagten sind in die Tabelle IV, welche diese Synthesen übersichtlich zeigt, auch die Thioderivate des Ammelins, Ammelids und der Cyanursäure aufgenommen.

Tabelle I.

Synthesen von Ureten und Biureten.

Die Addition von	mit $CN.NH_2$ Cyanamid	mit $CN.NH.CNH.NH_2$ Dicyandiamid	mit $CN.NH.CO.NH_2$ Amidodicyansäure	mit $CN.NH.CS.NH_2$ Thiocarbamincyamid
	gibt			
NH_3	$NH_2.CNH.NH_2$ Guanidin	$NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2$ Biguanid	$NH_2.CNH.NH.CO.NH_2$ Dicyandiamidin	$NH_2.CNH.NH.CS.NH_2$ Thiodicyandiamidin
H_2O	$NH_2.CO.NH_2$ Harnstoff	$NH_2.CO.NH.CNH.NH_2$ Dicyandiamidin	$NH_2.CO.NH.CO.NH_2$ Biuret	$NH_2.CO.NH.CS.NH_2$ Thiobiuret
H_2S	$NH_2.CS.NH_2$ Thioharnstoff	$NH_2.CS.NH.CNH.NH_2$ Thiodicyandiamidin	$NH_2CS.NH.CO.NH_2$ Thiobiuret	$NH_2.CS.NH.CS.NH_2$ Dithiobiuret

Tabelle II.

Synthesen von cyanirten Ureten.

Die Addition von	zu $CN.NH_2$ Cyanamid gibt
$CN.NH_2$ Cyanamid	$CN.NH\ CNH.NH_2$ Dicyandiamid
$CO.NH$ Cyansäure	$CN.NH.CO.NH_2$ Amidodicyansäure
$CS.NH$ Sulfocyansäure	$CN.NH.CS.NH_2$ Thiocarbamincyamid

Tabelle III.

Synthesen von Biureten.

Durch Vereinigung von	mit		
	$NH_2.CNH.NH_2$ Guanidin	$NH_2.CO.NH_2$ Harnstoff	$NH_2.CS.NH_2$ Thioharnstoff
	entsteht		
Cyanamid oder Guanidin	$NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2$ Biguanid	$NH_2.CNH.NH.CO.NH_2$ Dicyandiamidin	$NH_2.CNH.NH.CS.NH_2$ Thiodicyandiamidin
Cyansäure oder Harnstoff	$NH_2.CO.NH.CNH.NH_2$ Dicyandiamidin	$NH_2.CO.NH.CO.NH_2$ Biuret	$NH_2.CO.NH.CS.NH_2$ Thiobiuret
Sulfocyansäure oder Thioharnstoff	$NH_2.CS.NH.CNH.NH_2$ Thiodicyandiamidin	$NH_2.CS.NH.CO.NH_2$ Thiobiuret	$NH_2.CS.NH.CS.NH_2$ Dithiobiuret

Durch Vere von	$NH_2.CS.NH.CS.NH_2$ Thiobiuret	$NH_2.CS.NH.CS.NH_2$ Dithiobiuret
Cyana ode Guani	NH . CS CNH NH NH . CO Thiammelid	NH . CS CNH NH NH . CS Dithioammelid
Cyans ode Harns	NH . CS CO NH NH . CO Thiocyanursäure	NH . CS CO NH NH . CS Dithiocyanursäure
Sulfocy ode Thiohar	NH . CO CS NH NH . CO Dithiocyanursäure	NH . CS CS NH NH . CS Trithiocyanursäure

Alle diese übersichtlich zusammengestellten Synthesen sind der Theorie nach möglich, wenn den Ureten, Biureten und Triureten und den Dicyandiamidderivaten die oben besprochene Structur zugeschrieben wird. Viele dieser Synthesen sind auch wirklich ausgeführt; andere sind aus dem Grunde praktisch nicht durchführbar, weil die entstehenden Producte (z. B. Dithiobiuret, Trithiocyanursäure, da die wirklich dargestellte möglicher Weise eine normale Cyanurverbindung ist, etc.), wie es scheint nicht existenzfähig sind, oder weil bei der nöthigen hohen Bildungstemperatur eine tiefer greifende Reaction verläuft. So gelingt es z. B. nicht, durch Erhitzen von Guanidincarbonat Biguanid zu erhalten; denn wie die Reaction beginnt, so ist die Temperatur bereits so hoch, dass sich an Stelle von Biguanid Melamin und sogar Melam bildet. Noch andere der angeführten Synthesen sind aber ohne Zweifel möglich; so aller Wahrscheinlichkeit nach jene, welche in der Einwirkung von Ureten auf Biurete bestehen.

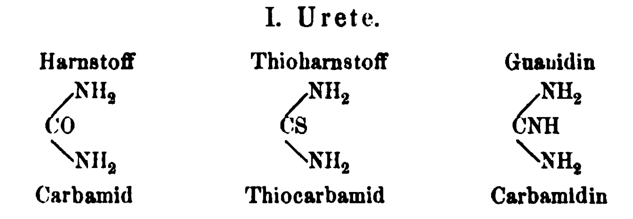
Von besonderem Interesse sind die in den Tabellen vorhergesagten Darstellungsweisen der geschwefelten Triuretderivate, von denen bis nun eine einzige (Rathke's Synthese des Thiammelins aus Dicyandiamid und Rhodanwasserstoff) bekannt ist; sie werden zeigen, ob diese Thioderivate wirklich Imide sind; vielleicht ergeben sie auch neue Körper, die mit den bis nun bekannten — wenn diesen eine normale Structur zukommt — isomer sind.

Da ein genetischer Zusammenhang zwischen Ureten, Biureten und Triureten nicht zu verkennen ist, würde sich's wohl empfehlen, dies in einer entsprechenden consequent durchgeführten Nomenclatur dieser Verbindungen zum Ausdrucke zu bringen.

Mir scheint es da am einfachsten, die verschiedenen durch Eintritt von Schwefel oder Imid vom Harnstoff, Biuret und der Cyanursäure sich ableitenden Abkömmlinge als Thioderivate und imidirte Verbindungen jener drei Körper zu bezeichnen. Da aber alle diese Urete wieder nichts Anderes als Amide des einfachen oder mehrfachen Kohlensäuremoleküls sind und imidirte Säureamide Amidine genannt werden, so ist ein einfacher Ausweg gefunden, wenn man Guanidin, Biguanid und Melamin thatsächlich mit den Namen Amidine, Di- und Triamidine der Urete bezeichnet. Die nachfolgende Tabelle enthält die hieher

gehörigen Verbindungen mit ihren alten und darunter mit den neu vorgeschlagenen Namen, sofern diese überhaupt neu sind.

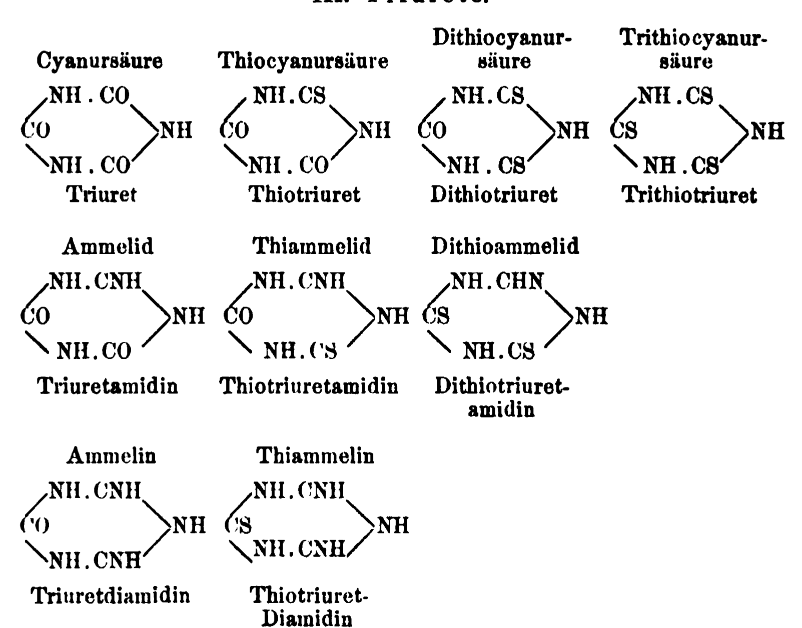
I. Urete.

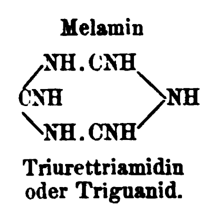


II. Biurete.

Biuret — Biuret; Thiobiuret — Thiobiuret; Dithiobiuret — Dithiobiuret; Dicyandiamidin — Biuretamidin; Biguanid — Biuretdiamidin oder Biguanid.

III. Triurete.





In dieser Tabelle ist keine Rücksicht auf die Existenzfähigkeit der Verbindungen im freien Zustande genommen; in Bezug auf die Thioderivate der Triurete ist zu bemerken, dass weitere Untersuchungen darthun müssen, ob sie mit den bereits dargestellten Körpern von gleichen Formeln identisch oder isomer sind.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. VI. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XIII. SITZUNG VOM 6. JUNI 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1890) des 99. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte, ferner das Heft IV (April 1890) des XI. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet zwei Abhandlungen.

1. „Ein Beitrag zur Constitution der Niveaulinien", von Dr. Paul Czermak, Privatdocent an der k. k. Universität in Graz.
2. „Der freie Fall, berechnet aus dem Gravitationsgesetze", von Dr. Alois Walter.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Adolf Weiss in Prag übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Weitere Untersuchungen über die Zahlen- und Grössenverhältnisse der Spaltöffnungen mit Einschluss der eigentlichen Spalte derselben".

Das c. M. Herr Prof. Rich. Maly übersendet eine Abhandlung: „Über das Orceïn", von Karl Zulkowski, Prof. an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag und Karl Peters, Assistenten daselbst.

Herr Prof. Dr. G. Haberlandt in Graz übersendet eine Arbeit, betitelt: „Zur Kenntniss der Conjugation bei *Spirogyra*".

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet eine Mittheilung: „Über die Giftigkeit der bösartigen Geschwülste (Krebse)".

Von Herrn Dr. Geiza Bukowski ist ein vorläufiger Reisebericht aus Kleinasien, ddo. Bulatly, 8. Mai 1890 eingelangt.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Die Projectionen des Pentagon-Dodekaëders", von Herrn Julius Mandl, k. u. k. Genie-Oberlieutenant in Jaroslau.
2. „Bericht über die Gravitation, sowie auch über die wahre Lage und Bewegung der Erde", von Herrn Ludwig Horkaý in Josefstadt (Böhmen).

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von einem Anonymus vor, welches angeblich eine Mittheilung über eine pflanzenphysiologische Frage enthält und das Motto trägt: „*Evidentiae sunt*".

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner gibt im Anschlusse an seine „Untersuchungen über die Organisation der vegetabilischen Zellhaut" (Sitzber. 1886) ein vorläufiges Resumé über seine „Studien, betreffend die Elementargebilde der Pflanzenzelle".

Das w. M. Herr Hofrath Prof. A. Winckler überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über den Multiplicator der Differentialgleichungen erster Ordnung". I.

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Caruel Theodoro, Filippo Parlatore. Flora Italiana. (Fortsetzung). Vol. VI—IX. Firenze, 1884—1890; 8°.

Darapsky L., Las Aguas Minerales de Chile. (Preisschrift). Valparaiso, 1890, 8°.

Miller-Hauenfels A. v., Der mühelose Segelflug der Vögel und die segelnde Luftschifffahrt als Endziel hundertjährigen Strebens. Wien, 1890; 8°.

XIV. SITZUNG VOM 12. JUNI 1890.

Frau Melanie von Zepharovich, Witwe des am 24. Februar d. J. zu Prag verstorbenen k. k. Hofrathes und Universitätsprofessors Dr. Victor Leopold Ritter von Zepharovich, wirklichen Mitgliedes der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, hat an das Präsidium der kaiserlichen Akademie folgendes Schreiben gerichtet:

Prag am 11. Juni 1890.

Hohes Präsidium!

Mein verstorbener Gatte, Victor Ritter von Zepharovich, Professor der Mineralogie an der deutschen Universität in Prag, hatte den Wunsch, der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien den Betrag von 20.000 fl. für eine Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Forschungen auf mineralogisch-krystallographischem Gebiete zu übergeben.

Da er durch ein unvorhergesehen rasches Ende an der Ausführung dieses Wunsches verhindert wurde, sehe ich mich nach getroffenem Übereinkommen mit seinen Erben Herrn Max Ritter von Zepharovich und Herrn Oberlandesgerichtsrath Dr. August Ritter von Zepharovich veranlasst, diesen Gedanken aufzunehmen, und jene Stiftung in seinem Sinne zu errichten.

Zunächst beehre ich mich daher, die ergebene Anfrage zu stellen, ob die kaiserliche Akademie der Wissenschaften geneigt sei die bezeichnete Stiftung in Verwaltung zu nehmen.

Im Falle der Annahme würde ich die Verwendung des Erträgnisses der Stiftung, ob dasselbe alljährlich oder unter Um-

ständen cumulirt, zu Stipendien, Subventionen, ausgeschriebenen oder frei zu verleihenden Preisen benützt werde, dem freien Ermessen der Akademie anheim geben, und nur folgende Bedingungen stellen:

1. Dass die Stiftung den Namen meines Gatten trage,

2. dass alljährlich auf Grund des Gutachtens einer Commission von mindestens drei dem Fache angehörenden oder demselben zunächst stehenden Mitgliedern der Akademie, in der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe Beschluss gefasst werde über die Verwendung des Zinsenerträgnisses im Sinne der Stiftung und dieser Beschluss in der jährlichen feierlichen Sitzung der Akademie zur Veröffentlichung gelange.

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner übergibt im Anschlusse an das in der Sitzung vom 6. Juni 1890 vorgetragene Resumé eine für die Sitzungsberichte bestimmte: „Vorläufige Mittheilung über die Elementargebilde der Pflanzenzelle“.

Von Herrn Dr. Gejza Bukowski ist ein zweiter Reisebericht aus Kleinasien, ddo. Denizlü, 1. Juni 1890 eingelangt.

Der Vorsitzende, Herr Hofrath Professor J. Stefan überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über die Theorie der oscillatorischen Entladung.“

Ein neues wasserfreies Goldchloridkalium

von

Alexander Lainer.

Aus dem Laboratorium der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductions-Verfahren in Wien.

Von den verschiedenen Goldsalzen werden hauptsächlich das Goldchlorid $AuCl_3$, respective Chlorwasserstoffgoldchlorid $AuCl_3 \cdot HCl + aq.$, das Goldchloridnatrium $AuCl_3 \cdot NaCl + 2H_2O$ und das Goldchloridkalium $AuCl_3 \cdot KCl + 2H_2O$ in der Technik zur Verwendung gebracht.

Die Analyse mehrerer Handelssorten genannter Salze ergab keine Übereinstimmung des Goldgehaltes mit dem Goldgehalte der chemisch reinen Verbindungen,[1] selbst gleichnamige Verbindungen zeigten divergirende Goldmengen.

Von den oben genannten Verbindungen ist es nur das Goldchloridnatrium, welches durch Luftbeständigkeit ausgezeichnet ist; aber besonders dieses Salz wird mit einem variirenden und bedeutenden Überschuss an Natriumchlorid hergestellt und enthielt eine Handelssorte nur 17·73%, die andere 20·55% Gold,[2] während das chemisch reine Goldchloridnatrium 49·43% Gold enthält.

Als ein Hauptübelstand muss ferner das Vorhandensein von freier, anhaftender Salzsäure bezeichnet werden, wodurch die Angabe von Goldbadrecepten für den photographischen Tonungsprocess mehr weniger illusorisch wird.

---

[1] A. Lainer, die photographischen Goldsalze. Dingler's polytech. Journal, Bd. 271, Nr. 1.

[2] Das pharmaceutische Präparat enthält auf 65 Th. Gold 100 Th. Kochsalz.

Bei dem Studium und der Darstellung verschiedener Goldsalze fand ich ein neues Goldchloridkalium, welches sich leicht chemisch rein, also frei von anhaftender Salzsäure, in schönen, unveränderlichen, wasserfreien Krystallen herstellen lässt, und daher bei hohem Goldgehalte für technische Verwendungen sehr geeignet erscheint.

Das gewöhnliche Goldchloridkalium $AuCl_3 \cdot KCl + 2H_2O$ mit einem Goldgehalte von 47·52%, 8·71% Wasser und 18·06% Kaliumchlorid verwittert schnell zu einem schwefelgelben Pulver.[1]

Topsöe[2] beschreibt eine wasserärmere Verbindung: $2(AuCl_3 \cdot KCl) + H_2O$, welche beim Verdunsten der stark salzsauren Lösung in kleinen, hellgelben, sechsseitigen, monoklinen Nadeln krystallisirt. Nach Topsöe ist dieses Salz luftbeständig. Es verliert bei 100° Cels. alles Krystallwasser, 1·024 *g* verloren beim Erhitzen bis zu 100° Cels. 0·0235 *g* = 2·3% H_2O. Dieses Salz enthält 50·98% Gold und 19·29% Kaliumchlorid:

	berechnet	Topsöe
2 Au	50·84	50·98
2 KCl	19·27	19·29
6 Cl	27·56	—
H_2O	2·33	2·30

Das wasserfreie Goldchloridkalium $AuCl_3 \cdot KCl$ enthält nach der Berechnung:

52·03% Gold und
19·76% Kaliumchlorid

Ich erhielt ein wasserfreies Goldchloridkalium durch Auflösen von Gold in Königswasser und Versetzen mit der entsprechenden Menge Kaliumchlorid, welches vorerst in wenig Wasser gelöst wurde. Nach genügender Concentration wurde die Lösung über gebranntem Kalk und Schwefelsäure der Krystallisation überlassen.

---

[1] Nach Berzelius existirt auch ein Salz der Formel $2(AuCl_3 \cdot KCl) + 5H_2O$ mit 46·80% Gold und 17·53% KCl, dessen krystallographische Verhältnisse mit denen des zwei Moleküle H_2O enthaltenden Salzes übereinstimmend erscheinen.

[2] Akad. Berichte, 69, 1874.

Die erhaltenen Krystallnadeln zeigten sehr glänzende Flächen von gelber Farbe. Die Krystalle verwittern nicht an der Luft.

Der Goldgehalt wurde in dem, mit Filterpapier von anhaftender Feuchtigkeit befreiten Salze bestimmt. Das Goldsalz wurde wiederholt hergestellt, und zeigen die analytischen Daten genügende Übereinstimmung:

I.	1·2094 *g*	Goldsalz	gaben	0·6258 *g*	Gold	= 51·75%
II.	0·8426 *g*	"	"	0·4364 *g*	"	= 51·79%
III.	0·6310 *g*	"	"	0·3268 *g*	"	= 51·79%
IV.	0·4184 *g*	"	"	0·2176 *g*	"	= 51·86%
V.	1·0060 *g*	"	"	0·5228 *g*	"	= 51·96%
VI.	0·5178 *g*	"	"	0·2688 *g*	"	= 51·91%
VII.	0·4012 *g*	"	"	0·2086 *g*	"	= 51·99%

Die Bestimmung des Kaliumchlorids ergab folgende Resultate:

I.	1·2094 *g*	Goldsalz	gaben	0·2388 *g* KCl	= 19·74%
II.	0·8426 *g*	"	"	0·1658 *g* KCl	= 19·66%
III.	0·6310 *g*	"	"	0·1236 *g* KCl	= 19·59%
VII.	0·4012 *g*	"	"	0·0801 *g* KCl	= 19·96%

Eine Gegenüberstellung der gefundenen Resultate mit den berechneten aus der Formel $AuCl_3 \cdot KCl$ spricht dafür, dass die Krystallisationsproducte gleicher Zusammensetzung waren, und selbe der Formel $AuCl_3 \cdot KCl$ entspricht:

		berechnet	I	II	III	VII
Au	196·5	52·03%	51·75,	51·79,	51·79,	51·99
Cl_3	106·5	28·21%	—	—	—	—
KCl	74·6	19·76%	19·74,	19·66,	19·59,	19·96
		100·00				

Selbst bei einem grösseren Zusatz von Wasser, als zur Lösung des Kaliumchlorids nöthig gewesen wäre, erhielt ich das wasserfreie Salz, während aus schwach sauren Lösungen das wasserhältige Goldchloridkalium $AuCl_3 \cdot KCl + 2H_2O$ krystallisirte.

Herr Regierungsrath Professor Dr. Ditscheiner hatte die Güte, die Krystallbestimmung des neuen Salzes vorzunehmen, wobei sich eine vollständige Übereinstimmung der Krystallform, Theilbarkeit und Zwillingsbildung, sowie des Habitus mit den von Topsöe gemessenen Krystallen von 2 ($AuCl_3 \cdot KCl$)+H_2O ergab, was durch Zusammenstellung der Messungen Topsöe's (Sitzungberichte 1874, 69. Band, 2. Abtheilung, pag. 265) mit denen Professor Ditscheiner's zu constatiren ist:

	Topsöe:	Ditscheiner:
110·$\bar{1}$10	55°17′	55°16′
110·110	62°19′	62°22′
$\bar{1}\bar{1}$1·001	58°36′	58°33′
$\bar{1}\bar{1}$0·$\bar{1}\bar{1}$1	33°56′	33°56′
001·110	92°29′	92°35′
001·$\bar{1}$10	87°29′	87°25′
100·$\bar{1}\bar{1}$1	110° 4′	109°56′
110·$\bar{1}$11	59°16′	59° 9′
$\bar{1}\bar{1}$1·$\bar{1}$11	98°22′	98°20′
001·100	84°31′	84°24′

Das wasserfreie Goldchloridkalium wird seit einem Jahre wiederholt zur Herstellung der Goldbäder an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie- und Reproductionsverfahren in Wien verwendet, und empfiehlt sich dessen Anwendung wegen seiner leicht herstellbaren, constanten Zusammensetzung ohne jeder Spur freier anhängender Salzsäure, da die Krystalle unbeschadet auf 100° Cels. erwärmt werden können, sowie infolge der gleichmässigen Tonung, welch' letztere nur bei stets entsprechend gleichmässig reinen Goldsalzen des Handels erreicht wird.

Über das Orceïn

von

Prof. **Karl Zulkowski** und Assistenten **Karl Peters.**

Aus dem chemisch-technologischen Laboratorium der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juni 1890.)

Die ältere Färbekunst bediente sich mehrerer, aus verschiedenen Flechten dargestellter Farbmaterialien, deren werthvollster Bestandtheil ein rother Farbstoff, das Orceïn ist.

Schon zu Beginn des 14. Jahrhunderts sind in Europa orceïnhaltige Farbmaterialien erzeugt und angewendet worden, und allem Anscheine nach war diese Kunst schon früher im Oriente bekannt. Trotz dieser frühen und häufigen Anwendung und den bedeutenden Fortschritten, welche die Chemie — gerade auf dem Gebiete der Farbstoffe — gemacht hat, ist über die Natur des Orceïns sehr wenig bekannt und seine in den Druckschriften angegebene Molecularformel muss jeder Chemiker als unrichtig bezeichnen.

Robiquet war der erste, welcher aus den Färbeflechten den farbstoffbildenden Bestandtheil, das Orcin abzuscheiden verstand, und welcher den daraus erhaltenen Farbstoff mit dem Namen Orceïn bezeichnete. Aus den Analysen von Dumas und Kane berechnete Gerhardt seine Formel und stellte folgende Bildungsgleichung auf:

$$C_7H_8O_2 + NH_3 + 3O = C_7H_7NO_3 + 2H_2O.$$

Die Herstellung der drei hauptsächlichsten orceïnhaltigen Farbmaterialien, d. s. Orseille, Cudbear, Persio, geschieht in der Hauptsache derart, dass man die Färbeflechten als Ganzes, oder einen mit Kalk oder Ammoniak erhaltenen Auszug der Einwirkung von Ammoniak und Luft aussetzt. Nach längerer Zeit erhält man ein violett aussehendes Farbmaterial, welches je nach

Umständen als Teig, Flüssigkeit oder in trocknem Zustande in Handel gesetzt wird.

Diese Präparate müssen auf Grund der von uns erlangten Erfahrungen, vorzugsweise violette und blaue Ammonverbindungen mehrerer Farbstoffe enthalten, welche in freiem Zustande amarantroth, beziehungsweise zwiebelroth und orangegelb erscheinen, daher werden die mit solchen alkalischen Farbmaterialien erhaltenen Färbungen durch Säuren mehr oder weniger verändert.

In Frankreich wurde im Jahre 1857 ein säureechter Flechtenfarbstoff erzeugt, welcher seitdem unter dem Namen „französischer Purpur" im Handel erschien. Zu diesem Zwecke wurden die Flechten kalt mit Ammoniak ausgezogen und der Auszug mit einer Säure versetzt, um die Flechtensäuren niederzuschlagen. Diese wurden wieder in Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit, sobald sie eine tiefkirschrothe Farbe angenommen hatte, in flachen Gefässen bei 60 bis 70° C. concentrirt. Aus dieser violett gewordenen Flüssigkeit liess sich der Farbstoff durch Salzsäure herausfällen, der sodann gesammelt, gewaschen und getrocknet wurde. Diesem Purpur soll ein „blassrother" Farbstoff beigemengt sein, den man dadurch entfernte, dass man die ammoniakalische Flüssigkeit mit Chlorcalcium oder Alaun versetzte und den reinen Farbstoff als Kalk- oder Thonerdelack abschied. Diese Lacke mussten selbstverständlich bei ihrem Gebrauche mit einer Säure behandelt werden, um den Farbstoff in Freiheit zu setzen.

Schützenberger ist es gelungen, aus dem Kalklack, durch Behandlung mit Oxalsäure, durch Ausziehen mit siedendem Alkohol und Verdunsten dieser Lösung den rothen Farbstoff krystallisirt zu erhalten.

Ob der französische Purpur Orceïn oder ein anderer verwandter Farbstoff sei, davon lässt die Literatur nichts erkennen; man war unseres Erachtens eher geneigt, das erstere anzunehmen.

Im Jahre 1874 hat Liebermann[1] in Gemeinschaft mit H. Troschke die Entstehung des Orceïns studirt und es schien den Genannten nicht unmöglich zu sein, dass die vereinte

[1] Berl. Berichte 1874. Seite 247 und 1099.

Wirkung von Ammoniak und Luft sich gemäss der Gleichung:

$$NH_3 + 3O = H_2O + NO_2H$$

durch die der salpetrigen Säure ersetzen liesse.

Die in dieser Richtung von Liebermann[1] und von Weselsky,[2] ferner in jüngster Zeit von Nietzki und Maeckler[3] unternommenen Versuche haben gezeigt, dass hiebei ein ganz anderer Farbstoff gebildet wird.

Weselsky's Farbstoff ist das jetzt so benannte Orcirufin, welchem die Formel $C_{14}H_{14}NO_3$ zukommt und Liebermann's Farbstoff ist im Wesentlichen nichts Anderes, als unreines Orcirufin. Diese Substanz zeigt in alkalischer Lösung eine prachtvolle Fluorescenz, welche den Orseillefarbstoffen mangelt.

Liebermann fand sodann, dass bei der Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Orcin nicht ein, sondern zwei Farbstoffe gebildet werden, welchen die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}NO_4$ und $C_{14}H_{12}N_2O_3$ zukommt. Der erstere Farbstoff würde sich nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_8O_2 + NH_3 + 3\,O = C_{14}H_{13}NO_4 + 3\,H_2O$$

bilden, der zweite durch weitere Einwirkung des Ammoniaks und der Luft auf den ersteren entstehen, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_{14}H_{13}NO_4 + NH_3 + O = C_{14}H_{12}N_2O_3 + 2H_2O.$$

Den letzteren sollte man daher reichlicher bei sehr lang dauernder Einwirkung des Ammoniaks und der Luft erhalten. Beide Farbstoffe sind angeblich lebhaft kantharidenglänzende amorphe Substanzen und in ihrem Äussern nicht unterscheidbar. Die prachtvoll purpurnen alkalischen Lösungen waren für die erste Substanz röther, für die zweite blauer. Der zweite Farbstoff war in Alkohol, vorzüglich in ammoniakalischem Wasser schwerer löslich als der erste.

Liebermann gelang es nicht, auf Grund der letzteren Eigenschaft eine Trennung beider Farbstoffe durchzuführen, auch andere Methoden führten nicht zum Ziele; es sind demnach die

[1] Berl. Berichte 1874. S. 439.

[2] Berl. Berichte 1875, S. 1649.

[3] Berl. Berichte 1890, S. 720.

analysirten Präparate nicht genügend rein gewesen und die oben angeführten Formeln nur als die wahrscheinlichsten anzusehen.[1]

Die Liebermann'schen Arbeiten haben bis zur jüngsten Zeit keine Ergänzung erfahren und es blieb die Bildung der Orseillefarbstoffe nach wie vor in Dunkel gehüllt.

Der erstgenannte Verfasser vorliegender Abhandlung hat vor mehreren Jahren das Wasserstoffhyperoxyd versuchsweise angewendet, um in seinen Vorlesungen die Bildung des Orceïns zu zeigen. Dieser Versuch glückte, denn schon in ganz kurzer Zeit entstand dieser Farbstoff aus den angewendeten Lösungen in solcher Menge, dass die Flüssigkeit schliesslich einen körnig-krystallinischen Brei darstellte. Auf Grund dieses Ergebnisses wurde dieser Versuch in grösserem Massstabe und in verschiedenartiger Weise wiederholt und hiedurch einstweilen die Überzeugung gewonnen, dass dieser Process kein glatter sei. Die in der Literatur verzeichnete Eigenschaft, wornach das Orceïn ein amorpher Körper sei, war für das Studium dieses Gegenstandes nicht sehr ermuthigend und der Grund, warum dasselbe erst nach längerer Zeit und unter günstigeren Arbeitsverhältnissen aufgenommen wurde.

Zu dieser Arbeit wurde reines, künstlich erzeugtes Orcin verwendet, welches von H. Trommsdorff in Erfurt bezogen wurde.

Es wurden zuerst Versuche unternommen, in welcher Weise Ammoniak und Luft auf das Orcin einwirken und jene haben unzweideutig das überraschende Ergebniss geliefert, dass hiebei drei Farbstoffe gebildet werden; nämlich:

a) Ein rother Farbstoff in grösster Menge, welcher das vielumstrittene Orceïn ist, und welches keinen amorphen, sondern einen krystallinischen Körper darstellt; ferner als Nebenproducte:

b) ein gelber, ebenfalls krystallinischer Farbstoff, und

c) ein amorpher lakmusartiger Farbstoff.

Der Umstand, dass die ersten zwei Farbstoffe krystallinisch sind, hat die Untersuchung dieses Processes sehr gefördert und

---

[1] Berl. Berichte 1875. 1649.

es ist schwer begreiflich, wie es möglich war, die ausgesprochen krystallinische Beschaffenheit des Orceïns zu übersehen.

Ferner wurden Versuche unternommen die Farbstoffbildung durch Anwendung von Wasserstoffhyperoxyd zu beschleunigen. Diese haben wieder ergeben, dass der Process in der That nur so viele Stunden beansprucht, als man im ersten Falle Tage nöthig hat, und dass derselbe genau dieselben Farbstoffe liefert.

Endlich wurde festgestellt, dass man unter gleichen Bedingungen aus Resorcin keinen brauchbaren orceïnartigen Farbstoff erhalten könne, wohl aber wenn man dasselbe mit Orcin combinirt.

Die zwei krystallinischen Farbstoffe wurden rein dargestellt und deren Molecularformel festgestellt, der dritte Farbstoff aber, liess sich bis jetzt noch nicht rein erhalten, daher seine Zusammensetzung einstweilen fraglich bleibt.

Die Art wie die Versuche durchgeführt, welche Wahrnehmungen hiebei gemacht wurden und zu welchen Ergebnissen dieselben geführt haben, soll im nachfolgenden Abschnitte besprochen werden.

Über die Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Orcin.

Es wurden in grösserem Massstabe zwei Versuche unternommen; bei dem ersteren nahm man
50 *g* krystallisirtes Orcin in etwa 200 cm^3 Wasser, und 200 cm^3 gewöhnlichem Salmiakgeiste gelöst.

Diese Flüssigkeit kam in einen geräumigen Kolben, welcher nur mit einem Becherglase bedeckt wurde. Dieselbe nahm sehr bald eine rothbraune Farbe an und wurde in einigen Tagen intensiv violett, wobei sich auch ein körniger Niederschlag in geringerer Menge bemerkbar machte. Durch Neigen des Kolbens liess sich deutlich eine dünne, braungelbe Schichte bemerken, welche an der Glaswand anhaftete. Die Menge des Niederschlages nahm beim weiteren Stehen sichtlich zu und nach etwa zwei Monaten war das Ganze ein dicklicher Brei.

Der Salmiakgeist hat bei diesem Processe einen doppelten Zweck zu erfüllen: nämlich den Stickstoff zu liefern und das Ganze in Lösung zu erhalten. Man sieht, dass der letztere Zweck

nur unvollkommen erreicht wird, wenn man sich auf die oben angegebene Menge von 200 cm^3 beschränkt.

Bei dem zweiten Versuche wurden

50 *g* krystallisirtes Orcin in
500 cm^3 Wasser gelöst,
150 cm^3 Salmiakgeist und
20 *g* Ätzkali zugesetzt.

Die Menge des Salmiakgeistes wurde verringert, dagegen etwas Ätzkali zugefügt um die gebildeten Stoffe in Lösung zu erhalten und hiedurch eine bessere Oxydation zu ermöglichen.

Es musste nämlich die Möglichkeit ins Auge gefasst werden, dass das Orceïn nicht direct gebildet wird, sondern dass sich zuerst ein Körper bildet, der durch weitere Einwirkung der benützten chemischen Agentien in den Farbstoff übergeht. Weil nun das erste Reactionsproduct in Wasser unlöslich sein konnte, so wurde absichtlich viel Salmiakgeist genommen oder Ätzkali hinzugefügt.

Die nach dem zweiten Recepte erhaltene Lösung wurde in einen geräumigen Kolben gebracht, welcher mit einem luftdicht eingesetzten Natronkalkrohr versehen wurde, um die eingedrungene Luft von der Kohlensäure zu befreien und die Bildung von Ammon- und Kalicarbonat gänzlich hintanzuhalten. Diese Flüssigkeit nahm sehr bald eine rothe Farbe an und es machte sich ebenfalls die Bildung eines braungelben Körpers und die Ausscheidung eines Farbstoffes trotz des angewendeten Ätzkalis bemerkbar. Das Ätzkali erfüllt also den angestrebten Zweck ebenfalls nicht und erschwert nur die weitere Verarbeitung, wesshalb es zweckmässiger erscheint, nur mit Ammoniak allein zu arbeiten.

Nach einem Monate bestand das Ganze aus einem dicken Farbstoffbrei und wenn man den Kolben neigte, bemerkte man, dass die Lösung nicht wie beim ersten Versuche eine blauviolette, sondern eine violettrothe Farbe besass.

Bei der weiteren Verarbeitung des durch den ersten Versuch erhaltenen Reactionsproductes wurde eine Methode befolgt, welche auf Grundlage der später gemachten Erfahrungen zweckmässiger umgestaltet wurde. Im Nachfolgenden soll also jene Methode angegeben werden, welche dermalen als die beste gilt.

Hat man kein Ätzkali zugesetzt, so bringt man den Farbstoffbrei in einen dickwandigen, geräumigen Kolben, erwärmt denselben auf dem Wasserbade und saugt das Ammoniak mit einer Wasserstrahlpumpe grösstentheils ab. Es genügt wohl auch eine mehrstündige Erwärmung in einer auf einem Wasserbade befindlichen Schale, um die grösste Menge des Ammoniaks zu verjagen. Bei Gegenwart von Ätzkali steht zu befürchten, dass dasselbe die Farbstoffe angreifen würde, wesshalb dieser Process unterlassen werden muss.

Der alkalische und abgekühlte Brei wird mit Salzsäure allmählig neutralisirt, bis sich ein kleiner Überschuss dieser Säure durch einen Farbenwechsel deutlich kenntlich macht. Es entsteht hiedurch eine grosse Menge eines metallisch-schimmernden Niederschlages, der mitunter eine deutlich krystallinische Beschaffenheit zeigt. Man lässt denselben gut absitzen, filtrirt die ausgefällten Farbstoffe durch ein Kattunfilter[1] und wäscht den Rückstand mit Wasser so lange, bis das Filtrat keine Salzsäurereaction mehr zeigt. Dieser Rohfarbstoff enthält alle drei Farbstoffe und wird bei möglichst niederer Temperatur getrocknet.

Das Filtrat ist tief roth gefärbt und enthält den gelben Farbstoff und ziemlich viel Orceïn, welches allem Anscheine nach durch den ersteren in Lösung erhalten wird. Man engt das Filtrat auf dem Wasserbade ein und salzt die gelösten Farbstoffe durch Kochsalz aus. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, die anhaftende Salzlauge möglichst abgesaugt und hierauf getrocknet.

Dem Rohfarbstoff, der durch Fällung mit Salzsäure und durch Aussalzen erhalten wurde, wird der beigemengte gelbe Farbstoff durch Auslaugen mit Äther entzogen; eine Arbeit, welche etwa acht Tage dauert. Darnach wird schliesslich das vom Aussalzen herrührende Kochsalz durch Waschen mit Wasser entfernt.

Der so erhaltene Rückstand enthält Orceïn und einen in Weingeist unlöslichen Farbstoff, die man leicht von einander trennen kann. Zu diesem Behufe wird der Rückstand längere

---

[1] Ich benütze seit Jahren für derlei präparative Arbeiten statt der Papierfilter Kattunfilter, welche den Druck beim Saugen aushalten und sich von dem Filtrirrückstand leicht und vollständig entfernen lassen.

Zeit mit einer genügenden Menge von starkem Weingeiste gekocht und der ungelöste Rückstand durch ein Faltenfilter abfiltrirt, so lange die Flüssigkeit noch heiss ist. Demselben haftet noch immer etwas Orceïn an, welches nur durch wiederholtes Auskochen hievon befreit werden kann.

Auf diese Weise gelingt es, die bei der Aufeinanderwirkung des Ammoniaks und der Luft auf Orcin gebildeten Farbstoffe zu trennen.

Man erhält also:

a) Eine weingeistige Lösung von Orceïn,

b) eine ätherische Lösung des gelben Orcinfarbstoffes und

c) als Rückstand einen in Weingeist unlöslichen, lakmusartigen Körper.

Reindarstellung des Orceïns.

Die weingeistige Lösung des Orceïns, welche man beim Auskochen obigen Farbstoffgemenges erhielt, wird in einer Krystallisirschale auf dem Wasserbade eingeengt und in heissem Zustande mit Wasser, unter Umrühren so weit verdünnt, bis sich an der Oberfläche goldglänzende Flecken zeigen. Es ist hiezu beiläufig soviel Wasser nöthig, als die Lösung misst.

Bei dieser Verdünnung fällt das Orceïn theilweise heraus und es muss ein Anwärmen vorgenommen werden, um dasselbe wieder zu lösen. Hierauf bedeckt man die Schale mit Fliesspapier und überlässt die Flüssigkeit der Krystallisation.

Nach einem Tage gesteht dieselbe zu einem dünnen Krystallbrei, der sich mit einer goldglänzenden Haut bedeckt. Man rührt denselben jeden Tag einmal durch und lässt die Krystallisation so lange währen, bis der grösste Theil des Orceïns auskrystallisirt erscheint; was man an der Farbentiefe der Mutterlauge einer kleinen Probe erkennt.

Der feinkörnige Krystallbrei wird durch ein kleines Kattunfilter, welches von dem Farbstoffe reichlich überdeckt werden muss, abfiltrirt und die anhaftende Mutterlauge des Rückstandes kräftigst abgesaugt. Das feuchte Orceïn wird hierauf vom Filter entfernt und bei Zimmertemperatur im Vacuum getrocknet. Es stellt ein braunes Pulver dar, welches nur dort Metallglanz zeigt, wo es zu

dichteren Stücken zusammengebacken erscheint. Unter dem Mikroskop stellt dasselbe ein Haufwerk von durcheinander gewachsenen Krystallen von solcher Kleinheit dar, dass man das krystallinische Gefüge nur bei bedeutender Vergrösserung wahrnehmen kann. Die aus diesem Haufwerk herausragenden Spitzen lassen trotz ihrer Kleinheit wenig Licht durch, so dass es schwer hält, die Farbe dieser Substanz deutlich zu erkennen. Durch Krystallisation aus weingeistiger Lösung erhält man niemals grössere Krystalle, dagegen traten solche einmal ganz unerwartet beim Trocknen des nassen Rohfarbstoffes in einem Trockenschranke auf, welcher so stark überheizt war, dass eine schwache Sinterung eintrat. Diese gesinterte, broncеglänzende Masse zerfiel beim Zerreiben in ein Krystallpulver, welches einem feiner krystallisirten Fuchsin glich. Unter. dem Mikroskope gewahrte man ganz deutlich grössere spiessige Krystalle, welche im durchgelassenen Lichte granatroth erschienen.

Das reine krystallisirte Orceïn ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich, ebenso in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; dagegen löslich in Aceton, Essigsäure und Weingeist. Die Lösungen zeigen eine prächtige Karminfarbe und werden durch Zusatz von Ammoniak, ätzenden und kohlensauren Alkalien prachtvoll blauviolett. Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte das Orceïn zu einer blauvioletten Flüssigkeit; giesst man selbe in Wasser, so entsteht keine Fällung, sondern man erhält eine klare karminrothe Lösung, die wahrscheinlich eine Sulfosäure des Orceïns enthält. Schafwolle erhält durch Orceïn eine schöne, amarantrothe Farbe und ist dessen Färbekraft etwa 150 bis 200 mal so gross, wie die des Orseilleextractes.

Die Elementarzusammensetzung zweier Präparate verschiedener Abstammung war folgende:

	I		II		Die Formel $C_{28}H_{24}N_2O_7$ verlangt:
C.....	67·90	67·88	67·31	67·26	67·2
H.....	4·97	4·75	4·88	4·92	4·8
N.....	5·60	—	5·42	5·52	5·6

Dieser Zusammensetzung zu Folge, würde sich die Bildung des Orceïns nach folgender Gleichung gestalten:

$$4\,C_7H_8O_2 + 2\,NH_3 + 6\,O = C_{28}H_{24}N_2O_7 + 7\,H_2O.$$

Es sind bis jetzt noch keine Versuche unternommen worden, die Structurverhältnisse des Orceïns zu entziffern, doch lässt sich schon jetzt mit einiger Gewissheit vorhersagen, dass dieser Farbstoff in die Classe der Azine gehört, welche den Stickstoff in der Gruppe

$$\begin{array}{c} / N \backslash \\ | \\ \backslash N / \end{array}$$

enthalten, welch' letzterer die Aufgabe zukommt, die vier Orcinreste zusammenzuhalten. Weil ferner 7 Moleküle Wasser abgespalten werden, während nur 6 Atome Sauerstoff einwirken, so ist es sehr wahrscheinlich, dass das siebente Molekül Wasser in Folge einer inneren Anhydridbildung entsteht.

Die Ausbeute an Orceïn beziffert sich auf etwa 50%, bezogen auf das Gewicht des verwendeten Orcins; würde der Bildungsprocess ganz glatt erfolgen, so müsste man 88% erhalten.

Reindarstellung des gelben Orcinfarbstoffes.

Nach der früher angegebenen Trennungsmethode erhält man denselben als ätherische Lösung, aus welcher sich schon während der Auslaugung die grösste Menge an den Glaswänden abscheidet.

Zuerst wird der Äther abdestillirt und der Rückstand, dessen Menge etwa 15% des angewendeten Orcins beträgt, in kochendem Weingeist gelöst, worin er sehr leicht löslich ist. Die Lösung wird rasch durch ein Faltenfilter in eine Krystallisirschale filtrirt und soweit mit Wasser verdünnt, bis sich an der Oberfläche das Auftreten einer metallglänzenden Haut bemerkbar macht. Da hiedurch schon ein Theil des Farbstoffes herausgefällt erscheint, so wird die mit einem Uhrglas bedeckte Schale auf einem Wasserbade angewärmt, bis sich der Farbstoff vollkommen gelöst hat. Nun bedeckt man die Schale mit Filtrirpapier und überlässt diese Lösung der Krystallisation. Diese tritt sehr rasch ein, so dass schon nach etwa einem halben Tage das Ganze ein dichtes Haufwerk von ineinander verfilzten Krystallen darstellt und ein Umstürzen der Schale vorgenommen werden kann, ohne dass die Krystallmasse herausstürzt.

Die ausgeschiedenen Krystalle werden in einen, mit einem kleinen Kattunfilter versehenen Trichter gebracht und die tief gefärbte Mutterlauge kräftigst abgesaugt. Letztere gibt bei mehr-

tägigem Stehen noch eine zweite Krystallisation. Die getrocknete Krystallmasse stellt ein braunes Pulver dar, welches einen grünen Metallglanz zeigt. Unter dem Mikroskope gewahrt man tief goldgelbe, mitunter gut ausgebildete Prismen.

Dieser Körper löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser jedoch bedeutend mehr, so dass dasselbe eine ziemlich satte, orangegelbe Farbe annimmt. Von Äther wird er ebenfalls gelöst, während Orceïn bekanntlich darin unlöslich ist, was für die Trennung beider von Wichtigkeit ist. Bedeutend leichter löst sich dieser Farbstoff in Weingeist und diese Lösung besitzt eine überaus satte orangegelbe Farbe. Wenn man dieselbe mit Ammoniak oder ätzenden Alkalien versetzt, so wird sie tief violett gefärbt wie eine Orceïnlösung. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, entsteht eine prachtvoll violette Lösung.

Durch einmaliges Krystallisiren erhält man den gelben Orcinfarbstoff nicht rein genug und es ist ein zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren zu seiner Reindarstellung erforderlich.

Die Elementaranalyse ergab folgender Zusammensetzung:

			Die Formel $C_{21}H_{19}NO_5$ verlangt:
C	69·08	69·07	69·04
H	5·01	5·02	5·20
N	3·52	3·80	3·82

Dieser Zusammensetzung zufolge würde sich die Bildung dieses Farbstoffes nach folgende Gleichung gestalten:

$$3\,C_7H_8O_2 + NH_3 + 3\,O = C_{21}H_{19}NO_5 + 4\,H_2O.$$

Es sind vorläufig keine Versuche unternommen worden, welche die Structurverhältnisse dieser Verbindung entziffern sollen, doch lässt sich schon jetzt mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern, dass das eine Atom Stickstoff die Orcinreste zusammenhält. Weil ferner durch drei Atome Sauerstoff nicht drei, sondern vier Moleküle Wasser gebildet werden, so wird das vierte Wassermolekül wohl auch durch innere Anhydridbildung entstanden sein.

Eigenschaften des lakmusartigen Orcinfarbstoffes.

Durch Behandlung des mit Äther ausgelaugten Rohfarbstoffes mit kochendem Weingeiste erhält man einen unlöslichen Rückstand, dessen Menge auf etwa 15% veranschlagt werden kann, und welchem man durch wiederholtes Auskochen das etwa beigemengte Orceïn entziehen kann.

Weil dieser Körper amorph, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und dessen Ausbeute gering ist, so hat die bisherige Untersuchung keine abschliessenden Ergebnisse hinsichtlich seiner Zusammensetzung ergeben.

Diese Substanz zeigt einen grünen Metallglanz, löst sich in Ammoniak, in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit dunkelblauer Farbe auf. Tropft man diese Lösung in Wasser ein, so nimmt dasselbe genau diejenige Farbe an, welche eine Lakmuslösung demselben ertheilt und setzt man hierauf eine Säure hinzu, so wird die Flüssigkeit zwiebelroth; gerade so, als ob man obigen Indicator verwendet hätte.

In der angesäuerten, zwiebelrothen Flüssigkeit ist der Farbstoff nicht gelöst, denn nach längerem Stehen setzt sich derselbe in feinen kirschrothen Flöckchen ab.

Es lag der Gedanke nahe, dass dieser Farbstoff mit dem Lakmusfarbstoff identisch ist, weil derselbe ebenfalls in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Um diese Frage zu beantworten, hat der zweitgenannte Verfasser dieses Aufsatzes die Farbstoffe des käuflichen Lakmus in Untersuchung gezogen, welche indess noch nicht abgeschlossen ist, so dass sich hierüber noch nichts Sicheres sagen lässt.

Wenn man einer ammoniakalischen und filtrirten Lösung dieser Substanz den Ammoniaküberschuss durch Erwärmen oder durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure entzieht, so nimmt dieselbe nach und nach eine immer röthere und schliesslich eine kirschrothe Farbe an; ein Beweis, dass eine saure und neutrale Ammonverbindung existiren muss. Diese Flüssigkeit wird dicklich wie eine Gallerte und trocknet schliesslich zu einer metallglänzenden, in Wasser löslichen Masse ein.

Wenn man eine alkalische und filtrirte Lösung dieses Orcinfarbstoffes mit einer Säure neutralisirt, so fällt derselbe in

ausserordentlich feinen, braunrothen Flöckchen heraus, welche sich erst nach tagelangem Stehen absetzen. Die Filtration dieses Niederschlages macht die grösste Mühe und erfordert sehr viel Zeit. Der abfiltrirte und gewaschene Niederschlag trocknet zu einer ziemlich harten, formlosen, metallisch grünen Masse ein, welche zwar analysirt wurde, aber gar keine übereinstimmenden Ergebnisse geliefert hat.

Auf die bisherige Art ist dieser Substanz nicht beizukommen und es müssten verschiedene Derivate derselben hergestellt werden, von denen wahrscheinlich eine oder die andere Verbindung Aufschluss über die Zusammensetzung und Entstehung geben dürfte. Für solche Versuche ist uns das Material ausgegangen und es bleibt die Ergänzung dieser Arbeit einem späteren, günstigeren Zeitpunkte vorbehalten.

Über die Einwirkung der Luft auf eine alkalische Lösung des Orcins.

Um zu entscheiden, ob das Orceïn nicht vielleicht aus einem Oxydationsproducte des Orcins gebildet werde, wurde eine wässerige Orcinlösung mit Ätzkali versetzt und einige Wochen der Luft dargeboten. Die tiefbraun gewordene Flüssigkeit wurde mit einer Säure neutralisirt, ohne dass hiedurch ein Niederschlag entstand. Der Abdampfrückstand dieser angesäuerten Lösung löste sich in Wasser und Weingeist mit braungelber Farbe auf. Diese Lösungen zeigten eine schwache Fluorescenz, welche auf Zusatz von Ätzkali oder Ammoniak stärker hervortrat. Durch Einwirkung von Ammoniak konnte kein Orceïn oder sonst irgend welcher Farbstoff erhalten werden. Es ist sehr leicht möglich, dass der im Lakmus vorkommende fluorescirende Körper mit obiger Verbindung identisch ist.

Über die Einwirkung von Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd auf Orcin.

Es wurde schon Eingangs erwähnt, dass der Luftsauerstoff durch Wasserstoffhyperoxyd ersetzt werden kann und dass in diesem Falle der Process weit rascher verläuft. Andere Oxydationsmittel wie z. B. Chlorkalk, Kaliumpermanganat wurden zwar auch versucht, aber mit sehr ungünstigem Erfolge.

Nachdem die Molekularformel des Orceïns einmal festgestellt war, so liess sich sehr leicht das Verhältniss der aufeinanderwirkenden Stoffe berechnen. Aus der Bildungsgleichung

$$4(C_7H_8O_2 + 2\,aq) + 2\,NH_3 + 6\,H_2O_2 = C_{28}H_{24}N_2O_7 + 21\,H_2O$$

kryst. Orcin Orceïn

folgt, dass man zu nehmen habe:

Krystallisirtes Orcin . . . . 100 Gewichtstheile
Ammoniak zu 100% . . . . 6 „
Wasserstoffsuperoxyd zu 100% . 35 „

oder:

Krystallisirtes Orcin . . . . 100 „
Salmiakgeist zu 22% . . . . 27·3 „
Wasserstoffhyperoxyd zu 3% . . 1197 „

Weil aber das Ammoniak auch als Lösungsmittel zu wirken hat, so muss ein beträchtlicher Überschuss genommen werden, wenn man nicht vorzieht, statt dessen Ätzkali zu verwenden, welches aber keinen Vortheil darbietet. Es wurde daher nach folgendem, mehrfach erprobten Recepte gearbeitet:

Krystallisirtes Orcin . . . . 100 Gewichtstheile
Salmiakgeist zu 22% . . . . 200 „
Wasserstoffsuperoxyd zu 3% . . . 1200 „

Man löst das gepulverte Orcin in einem Kolben in dem Salmiakgeiste auf und giesst das Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Es tritt sofort eine braunrothe Färbung ein, welche an Farbentiefe langsam zunimmt; es macht sich ferner eine Erwärmung bemerkbar, die schliesslich eine Temperatur von 60° erreicht. So wie die Erhitzung eintritt, findet ein allmählicher Farbenwechsel statt; das Braunroth geht in ein sattes Karminroth, und dieses in ein Violett über. Den nächsten Tag stellt das Ganze einen violetten, körnigen Farbbrei dar, welcher mit goldglänzenden Häutchen bedeckt ist.

Da nach der Erzeugungsgleichung der Wasserstoff des Ammoniaks oxydirt werden muss, so ist ein Überschuss desselben bedenklich, weil das Wasserstoffhyperoxyd möglicherweise zu einer Nebenreaction verbraucht werden könnte. Es wurde daher der Versuch in der Weise abgeändert, dass man nur die theoretische Menge von Ammoniak verwendete und als Lösungs-

mittel für den gebildeten Farbstoff Ätzkali hinzufügte. Diese Abänderung brachte nur den einzigen bemerkenswerthen Unterschied hervor, dass der Farbbrei eine röthere Farbe zeigte; ein Vortheil liess sich nicht erkennen.

Allem Anscheine nach ist die Reaction in einem Tage nicht ganz beendet, denn der Farbbrei nimmt an Farbentiefe und Dickflüssigkeit zu, so dass das Gemisch erst nach drei bis vier Tagen den Reifezustand erreicht zu haben scheint.

Die Verarbeitung des alkalischen Farbbreies erfolgte genau so, als ob derselbe durch Luftoxydation erhalten worden wäre, denn auch in diesem Falle werden durch mehrere Nebenreactionen die früher beschriebenen Farbstoffe als Nebenproducte gebildet; auch ist die Ausbeute so ziemlich dieselbe.

Die Elementaranalyse des mittelst Wasserstoffhyperoxyd erhaltenen Orceïns lieferte bei drei Präparaten verschiedener Abstammung folgende Zahlen:

	a	*b*	*c*	Die Formel $C_{28}H_{24}N_2O_7$ verlangt:
C	66·43	66·41	67·03	67·2
H	4·69	4·81	4·85	4·8
N	5·67	5·47	5·38	5·6

Die übrigen zwei Farbstoffe wurden keiner Untersuchung unterzogen, weil sie in allen ihren Eigenschaften mit den durch Luftoxydation erhaltenen übereinstimmten und an deren Identität nicht gezweifelt werden konnte.

Einwirkung von Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd auf einige andere mehrwerthige Phenole.

Resorcin. Es ist bereits bekannt, dass eine mit Ammoniak und Soda versetzte Resorcinlösung an der Luft in einigen Tagen eine blaue Farbe annimmt, und dass aus dieser Flüssigkeit mit Säuren ein angeblich orceïnartiger, metallisch glänzender Körper ausgefällt werden soll.

Wir haben diese Reaction geprüft in der Weise, dass wir das Resorcin derselben Behandlung mit Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd unterzogen haben, wie das Orcin. Bei diesem Processe findet ebenfalls eine Erwärmung statt, die Flüssigkeit nimmt aber eine graublaue Farbe an und es setzt sich am Boden

ein dunkler, feiner Niederschlag ab. Lässt man das Ganze einige Tage stehen, bis sich keine weitere Veränderung bemerkbar macht, so fällt eine Säure aus dieser Flüssigkeit eine dunkle Substanz heraus, welche im gewaschenen und getrockneten Zustande eine braune Farbe mit kaum wahrnehmbarem Metallglanz zeigt.

In Weingeist ist dieselbe schwer löslich mit schmutzigrother Farbe; in Wasser ganz unlöslich, ebenso in Äther und Chloroform. Dagegen löst sich der Körper in concentrirtem Ammoniak und ätzenden Alkalien mit indigoblauer Farbe, welche indess nach einiger Zeit missfarbig wird. Derselbe ist nach diesen Ergebnissen mit dem Orceïn gar nicht verwandt, sondern ähnelt eher dem lakmusähnlichen Farbstoff, der aus Orcin als Nebenproduct erhalten wird.

Eine nähere Untersuchung dieser Substanz wurde nicht vorgenommen.

Resorcin und Orcin. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man das Resorcin mit Orcin combinirt; denn in diesem Falle wird wirklich ein orceïnartiger Körper, ein gemischtes Orceïn gebildet, welches als Reso-Orceïn benannt werden mag. Nimmt man an, dass der Bildungsprocess in derselben Weise verläuft wie bei Orceïn, so hat man auf zwei Moleküle Orcin, 2 Moleküle Resorcin, 2 Moleküle Ammoniak und 6 Moleküle Wasserstoffhyperoxyd zu nehmen, woraus sich folgendes Recept ergibt:

	Gewichtstheile
Krystallisirtes Orcin	142
Resorcin	110
Salmiakgeist zu 22%	7·7
Wasserstoffhyperoxyd zu 3%	3400.

Da das Ammoniak auch die Bestimmung hat, als Lösungsmittel zu wirken, so hat man beiläufig doppelt soviel Salmiakgeist zu nehmen, als das Gewicht des Orcins und Resorcins beträgt.

Wenn man die beiden Phenole in dem Salmiakgeiste löst, hernach das Wasserstoffhyperoxyd hinzufügt, so tritt sofort eine Bräunung der Flüssigkeit ein, welche Farbe nach und nach röther wird. Die Temperatur steigt und so wie diese Erwärmung

eintritt, wird die Flüssigkeit tief blauviolett und schliesslich reinblau. Das auf diese Art erhaltene Reactionsproduct wurde nach mehrtägigem Stehen durch Erwärmung und Absaugen von dem grösseren Theil des Ammoniaks befreit und der gebildete Farbstoff mit Salzsäure gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt und gewaschen, wobei das Filtrat eine schmutzigrothe, aber nicht sehr tiefe Farbe zeigte. Der Abdampfrückstand dieses Filtrats war gering und bestand aus einer schmierigen Masse, die sich in Weingeist mit schmutzigrother Farbe löste und mit Ammoniak eine schmutzigviolette Farbe annahm. Die Menge des gereinigten und getrockneten Rohfarbstoffes bezifferte sich auf 73·4%, während die Theorie eine Ausbeute von 93·6% verlangt.

Dieser Rohfarbstoff wurde in Weingeist ausgekocht und die erhaltene, tief fuchsinrothe Lösung in eine Krystallisirschale filtrirt, mit Wasser bis zur beginnenden Ausscheidung verdünnt, nachher angewärmt und der Krystallisation überlassen. Bei dieser Behandlung blieb ein in Weingeist unlöslicher Rückstand übrig, dessen Menge etwa 18% betrug und welcher in seinen Eigenschaften ebenfalls dem Lakmus gleicht.

Aus der weingeistigen Lösung krystallisirte der Farbstoff langsam heraus, während sich die Flüssigkeitsoberfläche mit einer bronceglänzenden Schichte bedeckte.

Der auskrystallisirte Farbstoff wurde von der Mutterlauge durch Filtration und Absaugen befreit und schliesslich getrocknet. Er stellt bronceglänzende Brocken dar, welche unter dem Mikroskope ein deutlich krystallinisches Gefüge verrathen und welche sich schon in schwachem Weingeist sehr leicht lösen, während das Orceïn darin entschieden schwerer löslich ist. Die weingeistige Lösung hat eine ungemein tiefe, prachtvolle Fuchsinfarbe, ist also entschieden blauer als eine Orceïnlösung und nimmt durch Zusatz von ätzenden Alkalien oder Ammoniak eine reinblaue Farbe an. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Reso-Orceïn mit prachtvoll blauer Farbe auf, während das Orceïn eine violette Lösung liefert.

Wenn der Bildungsprocess dieses Farbstoffes in gleicher Weise stattfindet wie bei Orceïn, so müsste derselbe nach folgender Gleichung erfolgen:

$$\underset{\text{Orcin}}{2(C_7H_8O_2)}+\underset{\text{Resorcin}}{2(C_6H_6O_2)}+2NH_3+6H_2O_2=\underset{\text{Reso-Orceïn}}{C_{26}H_{20}N_2O_7}+13H_2O$$

und die Zusammensetzung des gebildeten Farbstoffes der in dieser Gleichung enthaltenen Molecularformel entsprechen. Die Elementaranalyse bestätige diese Voraussetzung, denn sie ergab folgende Zahlen:

			Die Formel $C_{26}H_{20}N_2O_7$ verlangt:
C	65·57	65·82	66·08
H	4·39	4·34	4·24
N	5·79	5·65	5·95

Orcin und andere mehrwerthige Phenole. Es wurden von uns fast alle Dioxy- und Trioxyderivate des Benzols hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd untersucht und es gab kein einziges dieser Phenole für sich allein irgend einen befriedigenden Erfolg. Es entstanden zumeist braune Reactionsproducte, die gar keine, zur weiteren Untersuchung verlockenden Eigenschaften besassen. Auch wenn man diese Phenole mit Orcin combinirt, so kommt nicht viel dabei heraus, obwohl die entstehenden Verbindungen noch eher als „Farbstoffe" gelten könnten.

Schlusswort. Nachdem das Orceïn seine einstige Bedeutung in der Färberei, durch die zahlreichen Producte der Theerfarbenindustrie stark eingebüsst hat, so sind die Ergebnisse vorliegender Arbeit kaum geeignet, die Fabrication der bisherigen Orseillefarbstoffe zu beleben oder zu einer Vereinfachung der künstlichen Darstellung des Orcins aufzumuntern. Sie hat aber doch die eine nicht zu unterschätzende Aufgabe gelöst: Die wahre Zusammenzetzung dieses Farbstoffes und den Bildungsprocess desselben festgestellt zu haben; auch lässt sich schon jetzt eine gewisse Beziehung desselben zu manchen anderen künstlichen Farbstoffen deutlich erkennen.

Diese Arbeit bedarf noch der Ergänzung durch die Herstellung verschiedener Orceïnderivate, welche die Structur des Orceïns deutlich erkennen lassen und ebenso auch eine Ergänzung in Bezug auf die Nebenproducte seiner Darstellung. Nach-

dem durch allerlei Berufsgeschäfte eine Pause in der Fortsetzung dieser Arbeit eintreten musste, so soll das Fehlende später nachgetragen werden.

Die bisherigen Erfolge dieser Untersuchung haben auch wichtige Fingerzeige über die Entstehung des gelben Orcinfarbstoffes geliefert und es ist bereits möglich geworden aus Orcin auf eine sehr einfache Art einen Farbstoff herzustellen, welcher die Hauptreactionen des ersteren zeigt. Die Untersuchung hierüber dürfte allem Anscheine nach zu wichtigen Resultaten führen.

XV. SITZUNG VOM 19. JUNI 1890.

Der Vorsitzende theilt mit, dass der Herr Secretär der Classe, Prof. Suess, als Mitglied der in Budapest tagenden Delegation verhindert ist in der heutigen Sitzung zu erscheinen.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Das c. M. Herr Prof. R. Maly in Prag übersendet eine chemische Abhandlung der Herren O. Gressly und M. Nencki in Bern unter dem Titel: „Zur Frage über die Constitution des Carboxyl-*o*-Amidophenols".

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn C. Glücksmann: „Über die Oxydation von Ketonen vermittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung".

Herr Prof. Dr. Rudolph Benedikt überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Max Bamberger im Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführte Arbeit: „Über eine quantitative Reaction des Lignins".

Herr Dr. Max Mandl in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über eine allgemeine Linsengleichung".

Über die Oxydation von Ketonen vermittelst Kaliumpermanganates in alkalischer Lösung

(II. Abhandlung)

von

C. Glücksmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Oxydation von Acetophenon zu Benzoylameisensäure.

In Fortsetzung der im Titel erwähnten Arbeit[1] schien es mir zunächst von Interesse, das einfachste aromatische Keton, Methylphenylketon, einer Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat zu unterwerfen, um die diesbezüglichen Angaben von A. Peter und K. Buchka, dass sich unter diesen Umständen absolut keine Benzoylameisensäure bilde, entweder bestätigen oder widerlegen zu können.

Nachdem nämlich A. Peter[2] schon vor fünf Jahren gelegentlich seiner Überführung des Acetothiënons zu Thiënylglyoxylsäure durch kalisches Permanganat die analoge Oxydation des Acetophenons zu Benzoylameisensäure mit negativem Erfolge versucht hatte, wiederholten Claus und Strohmenger[3] denselben Versuch mit Kaliumpermanganat in neutraler[4] Lösung,

---

[1] Monatshefte für Chemie, X., 1889, 770.

[2] Berichte XVIII, 539.

[3] Berichte XIX, 230.

[4] Da Claus in seiner neuesten Publication „Journal f. prakt. Chemie“, 41, zur Oxydation des Aceto-*p*-Xylols alkalisches Kaliumpermanganat verwendet, lässt sich nicht genau entscheiden, ob Claus seine später citirte Oxydationsregel auch für die Gegenwart von freiem Alkali für giltig ansieht.

ohne jedoch die Ketonsäure nachweisen zu können. Ihre Angabe fand ich bestätigt, als ich das Acetophenon unter denselben Bedingungen oxydirte.

Später untersuchte K. Buchka[1] diese Oxydation unter Anwendung von Kaliumpermanganat in sehr stark verdünnter alkalischer Lösung, konnte jedoch die erwartete Säure, auch als er statt Ätzkali Baryumhydroxyd anwandte, nicht erhalten und behauptete sonach, dass das Acetophenon unter diesen Bedingungen unmittelbar in Benzoësäure übergeführt wird.

In weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes zeigten K. Buchka und P. H. Irish,[2] dass es gelingt, das Acetophenon mittels alkalischen Kaliumferricyanids zu Benzoylameisensäure zu oxydiren. Ihre Erklärung für diesen Process geht dahin, „dass die bei mehrtägiger Einwirkung des Oxydationsgemisches auf das Acetophenon entstehende Ketonsäure nicht direct durch Oxydation desselben entstehe, sondern, dass auf Grund der nachgewiesenen Beständigkeit der Phenylglyoxylsäure das Acetophenon gleich nach der Popoff'schen Regel gespalten und der aromatische Rest zunächst zu Benzaldehyd, das unter den Zersetzungsproducten des Acetophenons nachgewiesen wurde, die Methylgruppe aber zu Kohlensäure oxydirt wird; dass der entstandene Benzaldehyd sodann zum grossen Theile weiter zu Benzoësäure oxydirt wird, ein kleiner Theil aber und noch unverändertes Acetophenon unter Anlagerung von Blausäure, beziehungsweise Cyankalium, sich mit einander verbinden." Die Analysen der gewonnenen Zwischenproducte, die erst durch weitere Spaltung zu der Benzoylameisensäure führen, bestätigen jedoch nicht diese Erklärung. Die Reaction wurde nicht quantitativ verfolgt, und nur eine geringe Ausbeute erzielt.

Bei meinen weiter unten beschriebenen Versuchen konnte ich die Bildung der Benzoylameisensäure nachweisen, und zwar

---

oder nicht. Aus der Fassung des Satzes: „dass Acetophenon durch Permanganat unter keinen Umständen zur Glyoxylsäure oxydirt werden kann" (Journal 41, 400), könnte man allerdings schliessen, dass ein Versuch einer solchen Oxydation auch bei Gegenwart von freiem Alkali ausgeführt wurde.

[1] Berichte XX, 388.

[2] Berichte XX, 389.

in relativ so guter Ausbeute, dass dieses Verfahren direct als eine Darstellungsmethode benützt werden kann. Der einzige wesentliche Unterschied zwischen dem Verfahren Peter's und Buchka's und dem von mir benützten Wege scheint mir darin zu bestehen, dass die genannten Chemiker die gesammten Flüssigkeiten sofort aufeinander reagiren liessen, während bei meinem durch Eiskühlung unterstützten Verfahren dadurch, dass das Keton stets im Überschusse blieb, die weitere Oxydation der gebildeten Ketoncarbonsäure, wenn auch nicht ganz aufgehoben, so doch bedeutend eingeschränkt wurde.

Oxydation des Acetophenons.

Zu je 12 *g* im Wasser suspendirten Acetophenons, welches aus einem Kahlbaum'schen Präparate durch fractionirte Destillation gewonnen wurde (Sp. 198—200°), wurde allmälig eine Lösung von 32 *g* Kaliumpermanganat und 12 *g* Ätzkali in 1 *l* Wasser aus einem Scheidetrichter tropfenweise unter öfterem Umschütteln des Reactionsgemisches zufliessen gelassen. Dem Mengenverhältnisse war die Gleichung:

$$C_8H_8O + 2KMnO_4 = C_8H_6O_3 + 2MnO_2 + 2KOH$$

zu Grunde gelegt.

Nach Beendigung der Operation, die unter guter Eiskühlung[1] vorgenommen wurde, vergingen noch 3—4 Stunden, bis die grüne Färbung des Manganates verschwunden und die Flüssigkeit farblos war. Die vom ausgeschiedenen Braunstein getrennte Lösung, die durch den Geruch noch unzersetztes Acetophenon verrieth, wurde nach der Neutralisation mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade eingeengt.

Die hinreichend abgedampfte Lösung wurde behufs Entfernung des Acetophenons mit Äther einigemale ausgeschüttelt, hierauf von dem in Lösung gehaltenen Äther durch Erwärmen befreit, um nach Zusatz von Schwefelsäure die gebildete, im Wasser schwer lösliche Benzoësäure grösstentheils abscheiden

---

[1] Es wurde nicht nur von Aussen durch Eis gekühlt, sondern es wurden auch von Zeit zu Zeit in die Flasche, die das Keton und das zufliessende alkalische Permanganat enthielt, Eisstücke eingetragen.

zu können. Nach dieser durch Filtration grösstentheils bewirkten Entfernung der Benzoësäure wurde die Flüssigkeit mit Äther bis zur Erschöpfung extrahirt. Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Benzoësäure wurde als solche durch ihren Schmelzpunkt (120° C.) und die charakteristische Farbe ihres Ferrisalzes erkannt.

Benzoylameisensäure.

Die im Wasserbade vom Äther befreiten Auszüge gaben intensiv die von Claisen angegebene, auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und thiophenhältigem Benzol entstehende Rothfärbung, ferner einen gelben krystallinischen Niederschlag mit Phenylhydrazinchlorid, wodurch die Gegenwart der Ketonsäure nachgewiesen erscheint. Da aber noch Benzoësäure zugegen war, so benützte ich zur weiteren Reinigung die Löslichkeit der Benzoësäure in Schwefelkohlenstoff, welcher nur Spuren der Ketonsäure aufzunehmen vermag. Zu diesem Zwecke wurde der Ätherrückstand im Wasser aufgenommen und einigemale mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung, vom Schwefelkohlenstoffe vermittelst eines Luftstromes befreit, hinterliess im Vacuum über Schwefelsäure einen Rückstand, der strahlig-krystallinisch erstarrte. Die so gewonnene Säure zeigte alle Eigenthümlichkeiten bezüglich des Schmelzpunktes, die Claisen[1] bei der von ihm durch Einwirkung von Salzsäure auf Benzoylcyanid dargestellten Phenylglyoxylsäure beobachtete: Beginn des Erweichens 50—60°, Schmelzpunkt 60—62°. Dass die vorliegende Säure rein war, bewies die im Bleichromatrohre ausgeführte Verbrennung:

0·2624 *gr* Substanz gaben 0·0964 *g* H_2O und 0·6142 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_3$
Wasserstoff	4·09	4·0
Kohlenstoff	63·89	64·0

In weiterer Übereinstimmung mit den Angaben Claisen's fand ich den Schmelzpunkt der aus dem Baryumsalze isolirten Säure bei 65°.

[1] Berichte X. 844.

Behufs Bestimmung der Ausbeute wurde die aus 12 *g* Acetophenon gewonnene Säure gewogen und betrug 3·02 *g*, entsprechend 20% der theoretischen Menge mit Vernachlässigung des unzersetzten und zurückgewonnenen Acetophenons. Bei einem zweiten Versuche, ebenfalls von 12 *g* Keton ausgehend, wurde das Gewicht der gefällten Phenylhydrazon-Benzoylameisensäure als 5·5 *g* bestimmt, entsprechend 3·4 *g* Ketonsäure und einer 22%-igen Ausbeute.

Zur weiteren Identificirung der Säure wurde das Barymsalz und das Phenylhydrazon dargestellt und analysirt.

Benzoylameisensaures Baryum.

Das Baryumsalz wurde dargestellt durch Neutralisirung einer wässerigen Säurelösung mittels Baryumcarbonates in der Wärme. Das Filtrat schied beim Einengen das Salz in Form kleiner Krystalle ab, die in Übereinstimmung mit der Angabe Claisen's als krystallwasserfrei sich erwiesen.

0·5380 *g* des zwischen Filtrirpapier rasch getrockneten Salzes verloren bei 100° C. 0·0005 *g* von ihrem Gewichte, entsprechend einem Verluste von 0·09%.

Die weitere Analyse ergab:

I. 0·386 *g* des mit geschmolzenem, hierauf gepulvertem $K_2Cr_2O_7$ gemengten, bei 100° C. getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung im Bleichromatrohre 0·0753 *g* H_2O und 0·6265 *g* CO_2.

II. 0·6083 *g* des getrockneten Salzes gaben 0·3298 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_5.CO.COO)_2Ba$
	I.	II.	
Wasserstoff..	2·17	—	2·29
Kohlenstoff..	44·27	—	44·13
Baryum.....	—	31·87	31·52

Phenylhydrazon der Benzoylameisensäure.

Dieses Condensationsproduct wurde durch Fällung der wässerigen Lösung der Säure mit Phenylhydrazinacetat als ein gelber krystallinischer Niederschlag erhalten, der aus Essigsäure

in langen dünnen Nadeln vom Schmelzpunkte 153—154°, übereinstimmend mit der Angabe Elbers's,[1] auskrystallisirte.

Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2205 *g* gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0·0975 *g* H_2O und 0·5552 *g* CO_2.

II. 0·2447 *g* gaben 0·1115 *g* H_2O und 0·6305 *g* CO_2.

III. 0·3120 *g* lieferten bei der Bestimmung nach Dumas 31·8 cm^3 feuchten Stickstoff bei 17° C. und 754·4 *mm* Barometerstand, entsprechend 0·0366 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_2$
	I.	II.	III.	
Wasserstoff....	4·89	5·06	—	5·01
Kohlenstoff....	70·34	70·24	—	69·9
Stickstoff.....	—	—	11·73	11·66

Der zweifellose Nachweis der Benzoylameisensäure durch Oxydation des Acetophenons mit kalischem Permanganat macht in erster Linie die von Claus neuerdings wiederholte Behauptung,[2] „dass das Acetophenon unter keinen Umständen durch Kaliumpermanganat zu Glyoxylsäure oxydirt werden könne", hinfällig. Ebenso ist die eingangs erwähnte Erklärung Buchka's und Irish's, dass das Acetophenon bei der Oxydation gleich nach der Popoff'schen Regel gespalten wird, unhaltbar.

Es liegt nun nahe, zu untersuchen, ob das von Claus aufgestellte Gesetz[3]: „Wenn die fettaromatischen Ketone einen Alkylrest in Orthostellung zur Ketonbindung am Benzolkern angelagert enthalten, dann können dieselben unter geeigneten Umständen zu Ketoncarbonsäuren werden oxydirt" bei Anwendung von alkalischem Permanganat nicht als zu eng gefasst erscheint.

Der Verlauf der Oxydation des Acetophenons, wie er hier beschrieben wurde, lässt erwarten, dass auch andere halbaromatische Ketone, die nach Claus mit neutralem Kaliumpermanganat in die entsprechenden α-Ketonsäuren nicht über-

[1] Annalen, B. 227, 342.

[2] Journal f. prakt. Chemie, 41, 400.

[3] Ibidem, 41, 399.

geführt werden konnten, mit alkalischem Kaliumpermanganat zu solchen Säuren sich werden oxydiren lassen.

Es wird weiterhin zu prüfen sein, ob auch, wie es bei Anwendung von neutralem Kaliumpermanganat von Claus[1] constatirt wurde, bloss die nicht condensirbaren halbaromatischen Ketone des Überganges zu den entsprechenden Derivaten der Benzoylameisensäure fähig sind, oder ob diese Fähigkeit nicht auch den anderen, condensirbaren, Ketonen dieser Classe zukommt. Zu solchen Versuchen ist umsomehr Anlass geboten, als Buchka und Irish[2] das *p*-Methyltolylketon, von welchem ausgehend Claus und Riedel[3] zwei verschiedene Condensationsproducte dargestellt haben, durch alkalisches Kaliumferricyanid in *p*-Tolylglyoxylsäure zu überführen vermochten, obwohl Claus und Riedel[4] durch neutrales Kaliumpermanganat nur *p*-Toluylsäure, respective Terepthalsäure, gewinnen konnten.

Die geringe Ausbeute, die Buchka und Irish, wie bereits erwähnt wurde, bei der Oxydation von Acetophenon zu Phenylglyoxylsäure constatiren konnten, lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass alle durch alkalisches Kaliumferricyanid aus Ketonen darstellbaren Ketoncarbonsäuren sich durch alkalisches Kaliumpermanganat in besserer Ausbeute werden gewinnen lassen. Diesbezügliche Versuche behalte ich mir für die nächste Zeit vor.

Der von Buchka und Irish auf Grund ihrer Arbeiten ausgesprochene Schluss[5] aber, dass „alle gemischten aromatisch-fetten Ketone, wie die entsprechenden Verbindungen der Thiophenreihe bei der Wahl eines geeigneten Oxydationsmittels in die entsprechenden α-Ketoncarbonsäuren überführbar sind", muss schon jetzt eine weitere Verallgemeinerung erfahren, da durch die von mir ausgeführte Überführung des Pinakolins in Trimethylbrenztraubensäure nachgewiesen ist, dass analoge Oxydationsprocesse auch bei gewissen aliphatischen Ketonen stattfinden können.

---

[1] Journal f. prakt. Chemie, 41, 399.
[2] Berichte XX, 1762.
[3] Journal f. prakt. Chemie, 41, 404.
[4] Ibidem, 41, 401.
[5] Berichte XX, 1766.

Zur Frage über die Constitution des Carbonyl-o-Amidophenols

von

O. Gressly und M. Nencki.

Dieser Körper, auch Oxycarbamidophenol,[1] Oxymethenylamidophenol[2] genannt, wurde zuerst von E. Grönvik[3] durch Destillation von Oxyphenylurethan $CO\begin{matrix}\diagup NHC_6H_4OH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$ dargestellt und unter dem Namen *o*-Oxycarbanil beschrieben. Man kann ihn leicht erhalten durch Zusammenschmelzen von salzsaurem *o*-Amidophenol mit Harnstoff bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung und Umkrystallisiren der Schmelze aus angesäuertem Wasser oder noch besser nach der Vorschrift von R. Schmitt durch Einwirkung von Phosgengas auf trockenes, in Benzol oder Chloroform gelöstes Amidophenol.

Wird das Carbonyl-*o*-Amidophenol mit der äquivalenten Menge Kali in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, so fällt durch Wasserzusatz der Äthylester von der Zusammensetzung $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NC_2H_5 \diagdown \\ \diagdown O \diagup\end{matrix}CO$ anfangs als Öl, das in der Kälte krystallinisch erstarrt, aus. Schmelzpunkt 29°. Bei 100° im Rohr mit concentrirter Salzsäure erhitzt, bleibt dieser Ester unverändert, bei 180° dagegen geht er unter Aufnahme von Wasser glatt in Kohlensäure und das Chlorhydrat des Äthyl-*o*-Amidophenols über, entsprechend der Gleichung:

---

[1] Kalckhoff, Berl. chem. Ber. 1883, S. 1828.

[2] Sandmeyer, Berl. chem. Ber. 1886. S. 2655.

[3] Bull. soc. chim. 1876, T. 25, p. 177.

$$C_7H_4(C_2H_5)NO_2 + H_2O + HCl = (C_6H_4 \langle {}^{NHC_2H_5}_{OH} + HCl) +$$
$$+ CO_2 \text{ (Bender).}$$

Durch Einwirkung von Imidokohlensäureester auf salzsaures *o*-Amidophenol erhielt Sandmeyer einen dem oben beschriebenen isomeren Ester nach der Gleichung:

$$C_6H_4 \langle {}^{OH}_{NH_2HCl} + {}^{C_2H_5O}_{NH} \rangle COC_2H_5 = C_6H_4 \langle {}^{O}_{N} \rangle COC_2H_5 +$$
$$+ NH_4Cl + C_2H_5OH.$$

Der Ester $C_6H_4 \langle {}^{O}_{N} \rangle COC_2H_5$ ist ein eigenthümlich riechendes, bei 225—230° siedendes Öl. Übergiesst man es mit etwa dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure, so entweichen bei geringem Erwärmen Ströme von Chloräthyl und nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallnadeln des Carbonyl-*o*-Amidophenols, Schmelzpunkt 137°.

Das Carbonyl-*o*-Amidophenol bildet also zwei isomere Äther analog dem Carbostyril und dem Isatin, von welchen auch zwei isomere Äther existiren, in denen das Äthyl einmal am Stickstoff, das andere Mal am Sauerstoff sitzt.

Welche von den beiden möglichen Constitutionsformeln, nämlich $C_6H_4 \langle {}^{N}_{O} \rangle C(OH)$ oder $C_6H_4 \langle {}^{NH}_{O} \rangle CO$ der wahren Zusammensetzung des Carbonyl-*o*-Amidophenols entspricht, lässt sich, wie Bender[1] glaubt, nicht entscheiden; denn wenn die glatte Entstehung aus dem Lactimäther für die Lactimform spricht, so liegt doch in der Entstehung einer Phenylhydrazinverbindung ein ebenso starkes Argument für die Lactamformel.

Die von Kalckhoff aufgestellte Lactimformel wurde von Sandmeyer bevorzugt. Für die Lactamformel von Bender trat neuerdings ein Schüler R. Schmitt's, St. v. Chelmicki[2] auf,

[1] Berl. chem. Ber. 1886. S. 2951.
[2] Berl. chem. Ber. 1887, S. 177.

welcher, beiläufig gesagt, für das dem Carbonylamidophenol analoge Thiocarbamidophenol die mercaptanartige Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right\rangle C(SH)$$ bewiesen hat.

Bei den vielfachen Anregungen, welche die medicinische Chemie von der reinen erfährt, hielten wir es für wünschenswerth, die nicht gerade häufige Gelegenheit zu benutzen, einmal der reinen Chemie einen Freundschaftsdienst zu erweisen und auf physiologischem Wege einen Beweis zu Gunsten der einen oder der anderen Formel zu bringen.

Durch die schönen Untersuchungen von Jaffé und Hilbert,[1] sowie Mörner[2] über das Verhalten des Acetanilids (Antifebrin) im Organismus wissen wir darüber Folgendes:

Die Umwandlung des Acetanilids ist bei Herbivoren und Carnivoren verschieden. *a)* Bei Kaninchen wird es unter vollständiger Eliminirung der Acetylgruppe zu Paraamidophenol oxydirt. *b)* Bei Hunden dagegen geht nur ein kleiner Theil in Paraamidophenol über. Der Hauptsache nach geschieht die Umsetzung derart, dass unter gleichzeitiger Oxydation des Anilinrestes zu Orthoamidophenol und der Acetylgruppe zu COOH, zunächst eine Verbindung entsteht von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)HN.COOH\\(2)OH\end{matrix}\ . \text{(Oxyphenylcarbaminsäure)}$$

welche allerdings in freiem Zustande aus dem Harne nicht isolirt worden ist, da sie höchst wahrscheinlich in freiem Zustande nicht beständig, unter Abspaltung von Wasser sofort in ihr Anhydrid — das Carbonylamidophenol (Orthoxycarbanil) — übergeht. Das Letztere lässt sich aus den mit Salzsäure erhitzten Harnextracten in grossen Mengen isoliren. Das Paraamidophenol und die Oxyphenylcarbaminsäure werden bei Kaninchen und Hunden in Form ihrer Ätherschwefelsäuren: $C_6H_4\begin{matrix}.NH_2\\.O.SO_3H\end{matrix}$ und $C_6H_4\begin{matrix}.NH.CO_2H\\.O.SO_3H\end{matrix}$ oder mit Glycuronsäure gepaart, ausgeschieden

[1] Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 12, S. 295.
[2] Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 13, S. 12.

(Jaffé und Hilbert). *c)* Nach Einführen von Acetanilid in den menschlichen Körper wird ein Theil des Mittels zu Acetylparaamidophenol $C_6H_4\begin{matrix}.NH.COCH_3\\.OH\end{matrix}$ oxydirt und ebenfalls als Ätherschwefelsäure ausgeschieden (Mörner).

Bekanntlich werden aromatische Substanzen, wenn sie eine Carboxylgruppe enthalten, aus dem Thierkörper entweder unverändert, oder mit Glykocoll gepaart ausgeschieden. Die Homologen des Benzols, aromatische Alkohole, Aldehyde und Säuren werden in der Seitenkette oxydirt und ebenfalls als Carbonsäuren ausgeschieden. Hydroxylirte Verbindungen, zumal wenn sie kein Carboxyl enthalten, also namentlich Phenole, verlassen den Organismus, sei es als Ätherschwefelsäuren oder Paarlinge der Glykouronsäure. Enthält ein Körper weder Carboxyl noch Hydroxyl und findet keine Oxydation der Seitenkette statt, so wird ein Wasserstoff im Benzolkern hydroxylirt, z. B. Benzol wird im Organismus zu Phenol, Indol zu Indoxyl ($C_8H_6N(OH)$), Campher $C_{16}H_{16}O$ zu Campherol $C_{16}H_{15}O(OH)$ oxydirt. Es war daher zu erwarten, dass wenn dem Carbonyl-*o*-Amidophenol die Formel $C_6H_4\langle\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\rangle C(OH)$ zukommt, dasselbe, weil ein Hydroxyl vorhanden, im Organismus nicht weiter oxydirt, sondern mit Schwefelsäure oder Glykouronsäure gepaart ausgeschieden werde. Ist dagegen die Formel von Bender und Chełmicki $\left(C_6H_4\langle\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\rangle CO\right)$ die richtige, so muss ein Wasserstoff im Benzolkern hydroxylirt werden, und es war zu erwarten, dass nach Eingabe des Carbonyl-*o*-Amidophenols eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6(OH)H_3\langle\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\rangle CO$ im Organismus entstehen wird.

Die an Kaninchen und Hunden angestellten Versuche haben zu Gunsten der Formel von Bender und Chełmicki entschieden.

Carbonyl-*o*-Amidophenol hat eine starke toxische Wirkung. Es sollen an einem andern Orte unsere Versuche hierüber aus-

führlich beschrieben werden. Bei Kaninchen durften tägliche Dosen von 1 *g*, die wir ihnen in Portionen von 0·2—0·3 *g* im Laufe des Tages in den Magen injicirten, nicht überschritten werden. Ein mittelgrosser Hund von 12 *kg* Körpergewicht vertrug 2—3 *g* pro die, ebenfalls in refracta dosi. Nachdem wir etwa 6 *g* des reinen, bei 137° schmelzenden Carbonyl-*o*-Amidophenols[1] an Kaninchen und eine ebensolche Menge an den Hund verfüttert hatten, wurde der jedesmal frisch zum Syrup eingedampfte Harn vereint, mit soviel reiner Salzsäure versetzt, dass die Flüssigkeit 10% HCl enthielt und etwa eine Stunde am Rückflusskühler auf dem Sandbade gekocht. Dieses Verfahren bezweckte nach dem Vorgange von Jaffé und Hilbert die Spaltung der Ätherschwefelsäure, respective Glykouronsäureverbindung des Carbonylamidophenols oder des etwa entstandenen Oxydationsproductes. Nach dem Erkalten wurde die salzsaure Lösung mit Äther ausgeschüttelt, der Rückstand nach Trennung der Ätherschicht mit Alkali übersättigt und von Neuem mit Äther extrahirt. Wir erhielten so zwei Ätherauszüge aus saurem und alkalischem Harn. Beide Extracte hinterliessen nach Abdestilliren des Äthers eine und dieselbe Substanz mit dem Unterschiede, dass aus der alkalischen Lösung durch Äther nur noch wenig davon aufgenommen wurde. Der Körper hatte folgende Eigenschaften:

Nach Abdestilliren des Äthers hinterbleibt er in gelblichen, an der Wand haftenden Krystallkrusten. In kaltem Wasser ist er kaum löslich, leichter in kochendem und wird zweckmässig durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, wobei er sich beim Erkalten als feines Krystallpulver absetzt, das unter dem Mikroskope aus Aggregaten kleiner, spitzer, rhombischer Prismen besteht. In Alkohol und wässerigen Alkalien ist er leicht löslich, aus letzterer Lösung wird er durch Säuren gefällt. In Äther ist er weniger löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich ohne Veränderung und wird durch Wasserzusatz daraus gefällt. Im Capillarröhrchen erhitzt, schmilzt er nicht, beginnt aber bei 250° sich zu bräunen und ist bei etwa 265° unter Schwärzung

---

[1] Ich verdanke dieses Präparat, sowie auch das Meta- und Paracarbonylamidophenol der Liebenswürdigkeit meines Freundes Dr. C. Kolbe, Inhaber der Salicylsäurefabrik in Radebeul bei Dresden. N.

völlig zersetzt. Sehr charakteristisch ist das Verhalten dieser Substanz gegen wässerige Chlorkalklösung oder Millonsches Reagens. Neutrale wässerige oder alkoholische Lösungen des Körpers geben mit Chlorkalk eine schöne rothe, mit Millonschem Reagens eine purpurrothe Färbung, wobei nach kurzer Zeit sich ein rother Niederschlag bildet. Beide Reactionen sind sehr empfindlich und treten schon in der Kälte ein, wesshalb auch Harn nach Eingabe von Carbonyl-*o*-Amidophenol diese Farbenreaction ebenfalls zeigt. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Substanz anfangs grünlich. Die Farbe wird aber bald schmutzigbraun und nach kurzer Zeit setzt sich ein brauner Niederschlag ab. Alle diese Farbenreactionen bleiben aus bei Gegenwart von Mineralsäuren.

Wie die Elementaranalysen ergaben, ist der Körper nach der Formel $C_7H_5NO_3$ zusammengesetzt und durch Hydroxylirung des verfütterten Carbonyl-*o*-Amidophenols entstanden, wesshalb wir ihn Carbonylorthooxyamidophenol nennen wollen. Es ist auch leicht einzusehen, warum wir von den vielen Bezeichnungen für den verfütterten Körper den Namen Carbonyl-*o*-Amidophenol vorgezogen haben.

Das Carbonyl-*o*-Oxyamidophenol wird vom Thierkörper hauptsächlich als Ätherschwefelsäure $= C_6H_3\langle{}^{NH}_{O}\rangle CO$, $-O-SO_3H$

$$C_6H_3 \begin{cases} \langle {}^{NH}_{O} \rangle CO \\ O-SO_3H \end{cases}$$

ausgeschieden. So enthielt der Kaninchenharn nach Eingabe des Carbonyl-*o*-Amidophenols in 100 cm^3 nur 0·0018 *g* SO_4H_2 der Salze und 0·1940 *g* Ätherschwefelsäure. Ein geringer Theil geht vielleicht als Glykouronsäurepaarling über, da der Harn, wenn auch wenig, so doch deutlich nach Kochen mit Salzsäure Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirte. Unverändertes Carbonyl-*o*-Amidophenol haben wir weder im Hunde- noch im Kaninchenharn auffinden können, auch dann nicht, als wir versuchsweise den eingedampften Harn in der Kälte mit etwas HCl ansäuerten und mit Äther extrahirten. Der abdestillirte Äther hinterliess nur minimale Mengen eines harzigen Rückstandes.

Nachdem der Körper durch qualitative Proben als schwefel- und chlorfrei sich erwies, wurde behufs der Elementaranalyse das aus Äther abgeschiedene und mit kaltem Wasser gut ausge-

waschene Product zweimal aus heissem Wasser, das erste Mal unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Der Körper krystallisirt wasserfrei. Die lufttrockene Substanz verliert über SO_4H_2 oder bei 110° nichts mehr an Gewicht.

0·189 *g* der so aus Kaninchenharn erhaltenen Substanz gaben 0·3826 *g* CO_2 und 0·0624 *g* H_2O oder 55·20% C und 3·66% H.

0·1969 *g* des gleichen Präparates gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung im Zulkowski'schen Apparate 17·3 cm^3 Ngas bei 18·2° T und 714 *mm* Bst, entsprechend 9·55% N.

0·2318 *g* der auf gleiche Weise aus Hundeharn dargestellten Substanz gaben 0·4698 *g* CO_2 und 0·0776 *g* H_2O oder 55·27% C und 3·71% H.

Versuch			Die Formel $C_7H_5NO_3$ verlangt
C......	55·20%	und 55·27%	C.....55·62%
H......	3·66	„ 3·71	H..... 3·31
N......	9·55	„	N..... 9·27

Zu bemerken wäre noch, dass die Ausbeute an Carbonyl-*o*-Oxyamidophenol aus dem Kaninchenharn relativ eine grössere war. Der Grund hievon liegt vielleicht darin, dass von den Kaninchen dieser Körper fast nur als Ätherschwefelsäure ausgeschieden wird, während im Hundeorganismus mehr die Glykouronsäureverbindung gebildet wird. Wenigstens reducirte der Hundeharn stärker alkalische Kupferlösung als wie der des Kaninchens und es ist bekannt, dass die Paarlinge der Glykouronsäure durch Mineralsäuren schwieriger zerlegt werden als wie die Ätherschwefelsäuren. Nach Fütterung von Thieren mit Meta- und Paracarbonylamidophenol, die bei Weitem nicht so giftig wie die Orthoverbindung sind, haben wir bei gleicher Behandlung des Harns aus den Ätherextracten neben wenig Harz nur Spuren von Krystallen erhalten. Die Versuche hierüber sind jedoch nicht abgeschlossen, und wir werden auch auf chemischem Wege die Constitution der beiden Isomeren zu ermitteln suchen.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. VII. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XVI. SITZUNG VOM 3. JULI 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1890) des 99. Bandes, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte, ferner das Heft V (April 1890) des XI. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Adolf Weiss in Prag übersendet eine Arbeit des Herrn Wilhelm Sigmund: Über fettspaltende Fermente im Pflanzenreiche."

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Ernst Ludwig in Wien übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. Richard Kerry und stud. med. S. Fraenkel, betitelt: „Die Einwirkung der Bacillen des malignen Oedems auf Kohlehydrate."

Herr Dr. K. Anton Weithofer übersendet eine in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Alfred Rodler ausgeführte Arbeit, betitelt: „Die Wiederkäuer der Fauna von Maragha."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Zur Theorie der Dampfspannung", von Dr. Gustav Jäger in Wien.
2. Beiträge zur Kenntniss der brasilianischen Provinz *São Paulo*", von Prof. Dr. F. W. Dafert aus Campinas (Brasilien).

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Arbeit aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Julius Miesler, unter dem Titel: „Quan-

titativ-photographische Untersuchungen über elektrische Oscillationen."

Der c. M. Herr Prof. A. Schrauf in Wien überreicht eine Mittheilung: „Über Metacinnaberit von Idria".

Herr Dr. J. Holetschek, Adjunct der k. k. Universitäts-Sternwarte, überreicht eine Abhandlung: „Über den scheinbaren Zusammenhang der heliocentrischen Perihellänge mit der Perihelzeit der Kometen."

Herr Dr. Gustav Kohn, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über eine neue Erzeugungsart der Flächen dritter Ordnung."

Herr Prof. E. Lippmann in Wien überreicht eine Arbeit des Herrn Alfred Klauber: „Über Xylylhydrazin".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

D'Engelhardt, B., Observations Astronomiques. IIème Partie. Dresde, 1890; 4°.

Über eine quantitative Reaction des Lignins

von

Rudolf Benedikt und **Max Bamberger.**

(Mit 1 Textfigur.)

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1890.)

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Methylzahlen[1] der ätherischen Öle[2] und Harze[3] haben wir auch Holz der Methoxylbestimmungsmethode S. Zeisel's unterworfen und dabei beobachtet, dass alle Holzgattungen einen reichlichen Niederschlag von Jodsilber liefern.

Die Zusammensetzung des Alkyljodides, welches durch Kochen von Holz mit Jodwasserstoffsäure entwickelt wird, wurde in folgender Weise ermittelt.

In den 1 *l* fassenden Kolben *A* (Fig. 1) wurden 40 *g* bei 100° getrocknete Buchenholzspäne mit 500 cm^3 einer mit 8% Essigsäureanhydrid versetzten, vorher am Rückflusskühler ausgekochten Jodwasserstoffsäure von 1·70 specifischem Gewicht übergossen.

In den Kolben war mittelst Kautschukstopfens ein zweimal gebogenes Rohr eingesetzt, dessen langer aufsteigender Schenkel von einer verkehrt stehenden, tubulirten Glocke *B* umgeben war. Oberhalb des Glockenrandes war das Rohr schwach nach abwärts gebogen, um dann mit einer zweiten Biegung in seinen senkrecht nach abwärts gerichteten Schenkel überzugehen. Dieser letztere war in einen Liebig'schen Kühler eingesetzt. Das

[1] Chemiker Ztg. 13, 872.

[2] Chemiker Ztg. 14, 1087.

[3] Monatshefte für Chemie. 11, 84.

Destillat wurde in dem kleinen Scheidetrichter *D* aufgefangen. *C* wurde mit kaltem Wasser gekühlt, während wir nach *B* zur Regulirung der Destillation bald kaltes, bald lauwarmes Wasser einfliessen liessen. Sobald man den Inhalt von *A* durch Erwärmen im Ölbade zum schwachen Sieden gebracht hatte, beobachtete man die Condensation von Öltropfen im aufsteigenden Schenkel des Rohres, welche in dessen unterem Theile durch Jod purpurn gefärbt, im oberen aber ganz farblos erschienen. Das Sieden und die Temperatur des Wassers in *B* wurden nun derart regulirt, dass sich nur vollständig farblose Tropfen in dem mittleren, schwach nach abwärts geneigten Theile des Rohres condensirten und sich ein ebenfalls farbloses Destillat in *D* ansammelte.

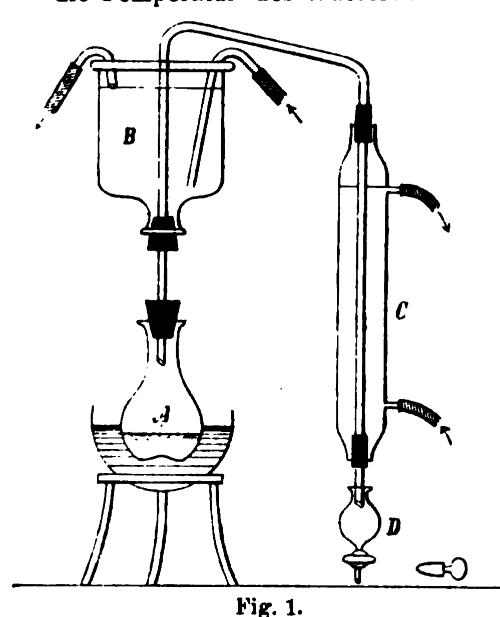


Fig. 1.

Als nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen nichts mehr überging, wurde das Destillat mit wenig Wasser geschüttelt und das schwere Öl in ein gewogenes Fläschchen abgelassen. Wir erhielten 4 *g* Destillat aus 40 *g* Holz, d. i. 10%.

Die Flüssigkeit wurde über Chlorcalcium getrocknet und durch Bestimmung des Siedepunktes, der Dampfdichte und des Jodgehaltes als nahezu reines Methyljodid erkannt.

Die Ausbeute an Methyljodid nach dem beschriebenen Verfahren kann naturgemäss keine quantitative sein, da man durch Verdampfung beträchtliche Verluste erleidet und der Apparat mit dem Dampf des Jodides erfüllt bleibt. Bei der Methoxylbestimmung gaben die getrockneten Späne die Methylzahl 26·2, entsprechend einer Ausbeute von 24·8% Methyljodid, während wir nur 10% erhielten.

Es war nun zunächst die Frage zu entscheiden, welcher Bestandtheil des Holzes Methoxylgruppen enthält, oder richtiger, welcher Bestandtheil mit Jodwasserstoffsäure gekocht, unter Bildung von Methyljodid zerfällt.

Der Versuch hat zunächst ergeben, dass reine Cellulose, wie gereinigte Baumwolle, Filtrirpapier, kein Methyljodid liefert. Aus technischer Sulfitcellulose konnte noch eine geringe Menge gewonnen werden, entsprechend der Methylzahl 3·4 oder 2·8% Methyljodid. Doch stammt auch diese geringe Menge jedenfalls nicht aus der Holzcellulose selbst, sondern aus Substanzen, welche durch das Sulfitverfahren nicht vollständig entfernt worden waren.

Wir haben ferner eine ganze Reihe verschiedener Hölzer mit Wasser ausgekocht, getrocknet und sodann tagelang erst mit Alkohol, dann mit Äther extrahirt. Die extrahirten Hölzer wiesen dieselben Methylzahlen auf, wie die nicht extrahirten.

Die Methylzahl ist somit unzweifelhaft jenen Bestandtheilen des Holzes zuzuschreiben, welche man unter dem Namen Lignin zusammenfasst. Das nach Wheeler und Tollens[1] bereitete Holzgummi ist schon an der Methylzahl betheiligt, jedoch jedenfalls in geringerem Masse als der Rest des Lignins, indem dasselbe die Methylzahl 13·6, das zu seiner Bereitung verwendete Buchenholz aber 26·2 aufwies.

Coniferin, Coniferylalkohol und Vanillin können an der Methylzahl wohl nur in geringem Masse betheiligt sein. Denn abgesehen davon, dass die methylliefernde Substanz durch Wasser, Alkohol und Äther nicht extrahirt wird, müsste ein Holz, welches die Methylzahl 30 zeigt, das heisst 3% Methyl liefert, 76% Coniferin oder 36% Coniferylalkohol, oder endlich 30% Vanillin enthalten, wenn die Methylzahl einer dieser Substanzen allein zugeschrieben würde.

Man wird demnach nicht fehlgehen, wenn man die Methylzahlen als ein Mass für den Ligningehalt von Hölzern und Pflanzenfasern ansieht, und in diesem Sinne haben wir eine Reihe von Holzgattungen und Gespinnstfasern untersucht. Die gefundenen Zahlen haben vorläufig natürlich nur relativen Werth, da wir die Methylzahl des reinen Lignins nicht kennen.

[1] Liebig's Annalen. 254, 304.

Schulze[1] hat den Ligningehalt verschiedener vegetabilischer Producte aus dem Gewichtsverluste berechnet, welchen dieselben bei der Maceration mit Kaliumchlorat und Salpetersäure erleiden.

Nimmt man den von Schulze für die Eiche gefundenen Ligningehalt von 54·1% als richtig an und berücksichtigt man, dass Eichenholz die Methylzahl 28·6 hat, so kommt dem reinen Lignin die Methylzahl 52·9 zu.

Die mit dieser hypothetischen Methylzahl des Lignins berechneten Ligningehalte der Nussschale und einiger Hölzer sind in der untenstehenden Tabelle mit den Zahlen verglichen, welche Schulze gefunden hat.

Material	Methylzahl im Mittel	Ligningehalt	
		nach Benedikt und Bamberger	nach Schulze
Nussschalen . . .	37·4	70·0	65·9
Steineiche	28·6	54·1	54·1
Erle	28·9	54·6	52·0
Weissbuche . . .	26·4	49·9	51·6
Akazie	24·2	45·9	47·0
Kiefer	21·3	40·3	42·0

Zwischen den von Schulze und von uns gefundenen Werthen ist sicher eine gewisse Übereinstimmung, namentlich in Bezug auf die Reihenfolge der Abnahme des Ligningehaltes, nicht zu verkennen.

Die Methoxylbestimmung wurde mittelst des von Benedikt und Grüssner[2] beschriebenen Apparates[3] mit 0·3—0·6 *g* des fein geraspelten, lufttrockenen Holzes vorgenommen und gleichzeitig eine Wasserbestimmung durch Trocknen bei 100° ausgeführt. Für die Beistellung der Holzproben sind wir Herrn Prof. Guttenberg zu grösstem Danke verpflichtet. Herr Prof.

[1] Chem. C. B. 1857, 321.

[2] Chemiker Ztg. 13, 872.

[3] Zu beziehen durch W. J. Rohrbeck's Nachfolger, Wien, I., Kärntnerstrasse 59.

Godeffroy hatte die Güte, uns seine Sammlung von zur Papierfabrication bestimmten Holzschliffproben zur Verfügung zu stellen.

Es mag noch daran erinnert werden, dass wir unter Methylzahl den Gehalt einer Substanz an durch Jodwasserstoffsäure abspaltbarem Methyl, ausgedrückt in Zehntelprocenten, verstehen. Um bei den Hölzern constante Methylzahlen zu erhalten, ist es nothwendig, das Kühlwasser auf 80—90° C. zu erhalten, indem neben Methyljodid noch eine geringe Menge einer höher siedenden Substanz überzugehen scheint.

Zur Erläuterung der untenstehenden Tabelle sei noch Folgendes bemerkt.

Die Methylzahlen der sämmtlichen bisher untersuchten Holzgattungen liegen zwischen 20—31 (auf getrocknetes Holz bezogen).

Die Methylzahlen einer und derselben Holzgattung zeigen meist nur geringe Abweichungen. Die grössten Differenzen für Stammholz sind bisher bei der Rothbuche und beim Wallnussbaum beobachtet.

Die mit Wasser, Alkohol und Äther extrahirten Hölzer geben nahezu dieselben Methylzahlen wie die nicht extrahirten.

Das Holz aus der Nähe der Stammesachse ist reicher an Lignin als das der jüngeren Jahresringe (vergl. Nr. 19 und 20), der Ast meist reicher als der Stamm (Nr. 13 und 14).

Zur endgiltigen Feststellung der Grenzen, innerhalb welcher sich die Methylzahlen der einzelnen Hölzer bewegen, ist für jedes Holz noch eine grössere Reihe von Versuchen nothwendig. Sobald ganz verlässliche Mittelwerthe gewonnen sind, wird es namentlich möglich sein, den Holzstoffgehalt von Papier nach vorausgegangener mikroskopischer Untersuchung aus der Methylzahl zu berechnen. Wir behalten uns die einschlägigen Versuche vor.

Wie ein Vergleich der unter Nr. 52 bis 54 angeführten Werthe ergibt, werden die Methylzahlen vielleicht auch einigen Aufschluss bei der Untersuchung von Kohlen liefern, indem sie Anhaltspunkte darüber geben können, wie weit der Process der Carbonisirung vorgeschritten ist. Ein Lignit von Wolfsberg (Nr. 52) hat dieselbe Methylzahl wie Holz, Braunkohle aus Grünlass nur 2·7, Steinkohle liefert kein Methyljodid.

Wir gedenken unsere Versuche auch in dieser Richtung fortzusetzen.

Endlich dürfte die Methode nach einer freundlichen Mittheilung des Herrn Dr. E. Meissl zur Untersuchung der Rohfaser bei der Futtermittelanalyse wesentliche Dienste leisten.

Herrn Leo Ehmann, welcher uns bei der Ausführung der angeführten Bestimmungen auf das Eifrigste unterstützt hat, sagen wir unseren besten Dank.

Nr.	Namen des Holzes, respective Vorbereitung desselben	Stammpflanze	Wassergehalt in Procenten	Methylzahl	
				lufttrocken	bei 100° getrocknet
1	Ahorn, Stamm	*Acer pseudoplatanus* L.	10·38	27·5	30·6
2	Ahorn, Stamm, extrahirt	" " "	—	—	30·5
3	Ahorn, Holzschliff vom Stamm	" " "	6·78	28·5	30·6
4	Akazie, Holzschliff vom Ast	*Robinia pseudoacacia* L.	9·73	21·4	23·7
5	Akazie, Holzschliff vom Ast, extrahirt	" " "	7·99	22·6	24·5
6	Birke, Stamm, dreijährig	*Betula alba* L.	16·04	21·6	25·7
7	Birnbaum, Stamm	*Pyrus communis* L.	10·18	28·8	32·1
8	Eiche, Stamm	*Quercus pedunculata* Ehrh.	10·02	25·8	28·6
9	Eiche, Stamm	" " "	8·49	24·1	26·3
10	Erle, Stamm	*Alnus glutinosa* Gärt.	9·08	26·3	28·9
11	Esche, Stamm	*Fraxinus excelsior* L.	8·56	24·8	27·1
12	Esche, Holzschliff vom Stamm	" " "	10·06	24·2	26·9
13	Esche, Holzschliff vom Stamm, extrahirt	" " "	10·36	23·9	26·6
14	Esche, Holzschliff vom Ast	" " "	10·32	27·1	30·2
15	Esche, Holzschliff vom Ast, extrahirt	" " "	7·29	27·0	29·1
16	Fichte, Stamm	*Abies excelsa* D. C.	7·72	19·9	21·5
17	Fichte, Stamm	" " "	10·34	20·2	22·5
18	Fichte, Stamm	" " "	9·72	21·6	23·9
19	Fichte,[1] aus dem Centrum des Stammes	" " "	12·06	22·7	25·9

[1] Siebzigjährig.

Nr.	Namen des Holzes, respective Vorbereitung desselben	Stammpflanze	Wassergehalt in Procenten	Methylzahl	
				lufttrocken	bei 100° getrocknet
20	Fichte,[1] aus den jüngsten Jahresringen	*Abies excelsa* D. C.	10·49	20·8	23·2
21	Fichte, Holzschliff vom Stamm	„ „ „	11·04	21·0	23·6
22	Föhre, Holzschliff vom Stamm	*Pinus sylvestris* L.	9·62	20·4	22·5
23	Kiefer, Stamm	*Pinus Laricio* Poir.	10·08	18·6	20·5
24	Kiefer, Stamm	„ „ „	8·65	19·4	21·2
25	Kirschbaum, Stamm	*Prunus avium* L.	9·28	21·6	23·8
26	Lärche, Stamm	*Larix europaea* D. C.	11·21	17·7	19·9
27	Lärche, Stamm	„ „ „	9·81	24·3	26·8
28	Linde, Stamm	*Tilia parvifolia* Ehrh.	7·50	23·7	25·6
29	Mahagoni, Stamm	*Swietenia Mahagony* L.	9·46	24·1	26·6
30	Nussbaum, Stamm	*Juglans regia* L.	9·32	20·6	22·7
31	Nussbaum, Holzschliff vom Stamm	„ „ „	6·70	25·1	26·9
32	Pappel, Holzschliff vom Stamm	*Populus alba* L.	6·73	24·2	25·9
33	Rothbuche, Stamm	*Fagus silvatica* L.	9·82	27·3	30·2
34	Rothbuche, Stamm	„ „ „	7·40	24·3	26·2
35	Rothbuche, Holzschliff vom Stamm	„ „ „	9·65	24·4	27·0
36	Rusten, Stamm	*Ulmus campestris* L.	10·29	26·2	29·2
37	Rusten, Holzschliff vom Ast, extrahirt	„ „ „	8·42	25·2	27·5
38	Tanne, Stamm	*Abies pectinata* D. C.	8·40	22·5	24·5
39	Weide, Stamm	*Salix alba* L.	7·67	21·4	23·1
40	Weissbuche, Stamm	*Carpinus Betulus* L.	8·87	24·3	26·6
41	Schwedisches Filtrirpapier	—	—	0·0	0·0
42	Baumwolle (Brunns'sche)	—	—	0·0	0·0
43	Sulfitcellulose	—	8·01	3·2	3·4
44	Flachs, ungebleicht	*Linum usitatissimum* L.	—	0·0	0·0
45	Hanf, ungebleicht	*Cannabis sativa* L.	8·99	2·7	2·9
46	Chinagras, ungebleicht	*Böhmeria nivea* Gaud.	8·55	0·6	0·7

[1] Siebzigjährig.

Nr.	Namen des Holzes, respective Vorbereitung desselben	Stammpflanze	Wassergehalt in Procenten	Methylzahl	
				lufttrocken	bei 100° getrocknet
47	Jute, ungebleicht	*Corchorus capsularis*	10·06	16·8	18·7
48	Kork	*Quercus suber* L.	4·47	23·0	24·0
49	Kork	„ „ „	4·50	23·6	24·7
50	Nussschalen	*Juglans regia* L.	9·34	33·9	37·4
51	Holzgummi nach Wheeler und Tollens	—	—	—	13·2
52	Lignit, Wolfsberg	—	9·71	22·1	24·4
53	Braunkohle, Grünlass bei Elbogen	—	2·97	2·6	2·7
54	Steinkohle, England . . .	–	0	0·0	0·0

Über die Einwirkung der Bacillen des malignen Oedems auf Kohlehydrate

(I. Mittheilung)

von

Richard Kerry und **Sigmund Fränkel.**
Dr. med. et phil. *Stud med.*

Aus dem Laboratorium für medicinische Chemie der k. k. Universität in Wien.

Im Anschlusse an die Untersuchung von Kerry über die Eiweisszersetzung durch die Bacillen des malignen Oedems[1] haben wir die Einwirkung der Oedembacillen auf Kohlehydrate der Untersuchung unterzogen und wollen wir vorerst über die Einwirkung auf Traubenzucker berichten.

Die Kolben, welche je 150 *g* wasser- und aschenfreien amerikanischen Traubenzucker[1] (Trommsdorf), 7·5 *g* Pepton, 15 *g* Fleischextract (Kemmerich) und 75 *g* schwach geglühtes Calciumcarbonat in 3 *l* Wasser enthielten, wurden sorgfältig sterilisirt, in bereits beschriebener[2] Weise geimpft und nach Vertreibung der Luft durch Kohlensäure bei Bruttemperatur gehalten.

Die Versuche wurden nach 10, 14 und 20 Tagen unterbrochen. Während des Versuches war die Gasentwicklung sehr schwach. Nach Unterbrechung desselben reagirte die Flüssigkeit schwach sauer und roch deutlich nach Käse.

---

[1] Der Zucker wurde auf Äthylalkohol geprüft und frei davon befunden.

[2] Über die Zersetzung des Eiweisses durch die Bacillen des malignen Oedems. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Bd. 98, Abth. 3. 1889.

Bei der Verarbeitung hat sich folgende Methode als die zweckmässigste erwiesen: Die Flüssigkeit wurde zur Fällung des gelösten Kalkes mit Oxalsäure versetzt, vom oxalsauren Kalke abfiltrirt und das Filtrat destillirt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis die übergehende Flüssigkeit mit Jod und Kalilauge die Jodoformreaction nicht mehr gibt und nicht mehr sauer reagirt. In das Destillat gehen flüchtige Säuren und Alkohole über. Zur Trennung dieser Substanzen wird es mit Baryumcarbonat bis zur neutralen Reaction versetzt und abermals destillirt. Es genügt behufs Gewinnung der Alkohole ein Drittel des ursprünglichen Volums abzudestilliren, umsomehr, als die Hauptmenge der Alkohole schon mit den ersten Cubikcentimetern übergeht.

Aus diesem Destillate wurden durch wiederholtes Aussalzen mit vorher geglühtem kohlensaurem Kalium und Destilliren endlich wenige Cubikcentimeter eines Alkohols gewonnen, welcher über Calcium- und Baryumoxyd, getrocknet bei 77·4°, überging.

Die Reactionen mit Benzoylchlorid, mit Schwefelsäure und essigsaurem Salze, der Aldehydgeruch und die Grünfärbung bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure deuteten auf Äthylalkohol. Zum Schlusse gelang es, die Oxydation bis zur Essigsäure durchzuführen. Die geringe Menge des gewonnenen Silbersalzes reichte für eine quantitative Analyse nicht aus, jedoch erhielten wir mit dem Salze die bekannte Rothfärbung durch Eisenchlorid. Nach diesen Reactionen und dem Siedepunkte [1] ist es daher zweifellos, dass der bei dieser Gährung gefundene Alkohol Äthylalkohol war.

Die Lösung der an Baryum gebundenen flüchtigen Säuren wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heissem Alkohol wiederholt aufgenommen und nach wiederholtem Umkrystallisiren der fractionirten Krystallisation unterzogen. Bei der Analyse ergaben 0·3062 *g* Barytsalz 0·2363 *g* schwefelsauren Baryt, entsprechend 45·37% Ba. Buttersaures Baryum verlangt 44·05% Ba. Die flüchtige Säure ist daher Buttersäure, als welche sie auch durch den Geruch erkannt werden konnte.

Der Rückstand von der ersten Destillation enthält die nicht flüchtigen Säuren; er wurde zur weiteren Untersuchung zum

---

[1] Reiner Aethylalkohol siedet bei 760 *mm* bei 78·4° (Mendelejew).

Syrup eingedampft. In der Kälte krystallisirte dann die im Überschusse zugesetzte Oxalsäure heraus. Um die Oxalsäure sicher völlig herauszuschaffen, haben wir den von der auskrystallisirten Oxalsäure abgesaugten Syrup mit Baryumcarbonat bis zur Neutralisation versetzt und vom unlöslichen oxalsauren Baryt abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure zerlegt und mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestilliren derselben blieb ein sauer reagirender Syrup zurück, welcher die Uffelmann'sche Reaction auf Milchsäure gab und daher mit kohlensaurem Zink gekocht wurde. Das gebildete Zinksalz wurde öfter umkrystallisirt und zum Schlusse der fractionirten Krystallisation überlassen.

Die erste Fraction erwies sich nach folgenden Zahlen als reines gährungsmilchsaures Zinksalz:

0·9827 *g* lufttrockenes Salz verliert bei 115° getrocknet 0·1791 *g*, entsprechend 18·22% Krystallwasser. Gährungsmilchsaures Zink enthält 18·18% Krystallwasser.

1·6947 *g* des Salzes ergab nach dem Glühen 0·4655 *g* ZnO, entsprechend 27·47%.

Gährungsmilchsaures Zink verlangt 27·27% ZnO. Dieses Salz zeigte im Lipich'schen Apparate geprüft, keine Drehung der Polarisationsebene.

Die zweite Fraction erwies sich als eine Mischung von gährungsmilchsaurem mit fleischmilchsaurem Salze.

0·3793 lufttrockenes Salz verliert bei 115° getrocknet 0·0669 *g*, entsprechend 17·64% Krystallwasser. Gährungsmilchsaures Salz enthält 18·18%, fleischmilchsaures 12·91% Krystallwasser. Das Salz drehte die Polarisationsebene schwach nach links. Auch dies spricht für die Beimengung einer geringen Menge fleischmilchsauren Salzes, welches aber aus der Fleischmilchsäure im Fleischextracte Kemmerich stammt. Wir gewannen nämlich aus 15 *g* Fleischextract Kemmerich (die von uns verwendete Menge) nach unserer Bestimmung 0·1932 Zinksalz (lufttrocken). Es folgt daraus, dass die von uns verwendeten Bacillen weder Paramilchsäure bilden, noch dieselbe angreifen.

Der Versuch wurde schliesslich auch in der Weise angestellt, dass wir die Bacillen auf milchsaures Natron einwirken liessen, in der Hoffnung, in der Milchsäure die Quelle des Äthylalkohols zu finden. Bei der oben angeführten Verarbeitung ergab das erste

Destillat allerdings die Lieben'sche Jodoformreaction, es gelang uns jedoch nicht, Alkohol in genügender Menge abzuscheiden. Auch die Menge der gefundenen Fettsäure, 0·1924 Barynmsalz, war im Vergleiche zur verwendeten Milchsäure zu gering, als dass wir sichere Schlüsse ziehen könnten.

Äthylalkohol als Gährungsproduct von Spaltpilzen wurde zuerst von Fitz[1] gefunden. Fitz hat bei der Vergährung von Glycerin, glycerinsaurem Kalke, Weinsäure, Apfelsäure mit Mischculturen aus Kuhexcrementen und aus „nicht abgekochtem Heuwasser“ Äthylalkohol aufgefunden. Aus Mannit konnte er mittelst einer Reincultur seines mit unseren Bacillen nicht identischen, von ihm *Bacillus butylicus* genannten Gährungserregers ebenfalls Äthylalkohol vorfinden.

Aus Traubenzucker und als Product sicher anaërober Gährung mit Reinculturen neben Milchsäure wurde unseres Wissens Äthylalkohol noch nicht gefunden.

Vergleichen wir unsere Resultate mit denen einer ähnlichen Untersuchung von Nencki und Sieber,[2] so ist es auffallend, dass diese Forscher mit ihren Bacillen nur Butylalkohol erhielten, während wir nur Äthylalkohol gefunden haben. Diese Differenz zwischen unseren und den Resultaten dieser ausgezeichneten Forscher lässt nur die eine Erklärung zu, dass die „anaërobe Gährung“ nicht gleichartig abläuft, sondern je nach der Individualität des Gährungserregers verschieden in den Stoffwechselproducten ist, so dass es nicht angeht, von einer anaëroben Gährung schlechtweg zu sprechen. Auch die Resultate einer kürzlich erschienenen Untersuchung von Kitasato und Weyl[3] fordern diese Auffassung.

Wir beabsichtigen in Kürze weitere Mittheilungen über Kohlehydratgährungen zu machen.

---

[1] Siehe Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 1873, 1875, 1877, 1878, 1879, 1880, 1882, 1883, 1884.

[2] M. Nencki und N. Sieber, Über die Bildung der Paramilchsäure durch Gährung des Zuckers. Monatshefte für Chemie. X.

[3] Kitasato und Weyl, Zeitschr. für Hygiene, VIII. Bd., 404.

XVII. SITZUNG VOM 10. JULI 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1890) des 99. Bandes, Abtheilung I der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. Rich. Maly in Prag übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Einfache Umwandlung von Thioharnstoff in Harnstoff“.

Von Dr. Gejza Bukowski ist ein dritter Reisebericht aus Kleinasien, ddo. Smyrna, am 27. Juni 1890 eingelangt.

Herr Prof. Dr. J. Gerstendörfer am k. k. Obergymnasium in Mies (Böhmen) übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Die Mineralien von Mies“.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Alfons Spitzer: „Über Tetramethylphloroglucin“.

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. M. Holl in Graz „Über die Reifung der Eizelle des Huhns“.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Beobachtungen über atmosphärische Elektricität in den Tropen.“ (II.)

Herr Prof. Dr. Karl Exner in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über die polarisirende Wirkung der Lichtbeugung“. (I. Mittheilung.)

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine vorläufige Mittheilung: „Über die Energie magnetisch polarisirter Körper von veränderlicher Magnetisirungszahl“.

Herr Dr. S. Zeisel überreicht folgende zwei Abhandlungen: 1. „Neue Beobachtungen über Bindungswechel bei Phenolen“, von J. Herzig und S. Zeisel. (V. Mittheilung.) „Die Aethylirung des Resorcins.“ 2. „Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen“, von J. Herzig und S. Zeisel. (VI. Mittheilung). „Die Aethylirung des sym. m. Orcins.“

Herr Dr. Josef Schaffer, Privatdocent und Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Uber Roux'sche Canäle in menschlichen Zähnen.“

Einfache Umwandlung von Thioharnstoff in Harnstoff

von

Richard Maly in Prag.
c. M. k. Akad.

Harnstoff und Thiocarbamid, denen man in der Regel eine analoge Constitution zuschreibt, liessen sich bisher nicht in einfacher Weise in einander überführen.

Vor ein paar Jahren haben auf meine Veranlassung die Herren Erhardt und v. Kutschig Harnstoff mit Pentasulfid behandelt, um zu sehen, ob sich der Sauerstoff so durch Schwefel ersetzen liesse. Dies gelang nicht, denn die Einwirkung, die mit bedeutenderer Wärmeentwicklung begleitet ist, führt zu einem die Biuretgruppe enthaltenden Körper, den v. Kutschig[1] seinerzeit näher beschrieben hat.

Dass auch umgekehrt Thioharnstoff sich nicht einfach zu Harnstoff entschwefeln lässt, ist bekannt, denn der Fall hat seine Geschichte.

Reynolds, als er die schöne Entdeckung[2] des Thioharnstoffs gemacht hatte, wies auf die Leichtigkeit hin, mit welcher der neue Körper seinen Schwefelgehalt an Silber oder andere Metalle in neutraler oder alkalischer Lösung abgibt; er erhielt aus dem Filtrat vom Schwefelsilber einen zerfliesslichen Körper, der Liebig's Probeflüssigkeit weiss fällte und fast wie selbstverständlich für Harnstoff gehalten wurde, was er aber, wie wir heute wissen, doch nicht war.

Reynolds fügte übrigens damals hinzu: „Das Interesse, welches sich vom physiologischen Standpunkt aus, an die Um-

---

[1] Monatshefte für Chemie, 9, 406.

[2] Lieb. Ann., 150, 236, 1869.

wandlung des neuen schwefelhältigen Harnstoffs in die bekannte Sauerstoffverbindung knüpft, ist so gross, dass ich hierüber noch besondere Untersuchungen anzustellen beabsichtige."

Inzwischen aber erhielt A. W. Hofmann,[1] welcher bei 100° den Thioharnstoff entschwefelte, Dicyandiamid und hielt dieses für das nächste directe Entschweflungsproduct, welche unrichtige Angabe dann von Baumann[2] und von Volhard[3] weiter corrigirt wurde, indem sie zeigten, dass man bei vorsichtiger Arbeit, d. h. bei Vermeidung höherer Temperatur und Vermeidung von Alkaliwirkung kein Dicyandiamid sondern Cyanamid in verhältnissmässig so glatter Reaction erhält, dass man diesen Körper jetzt immer nur aus Thioharnstoff darstellt.

Gemeiner Harnstoff entsteht also aus Thioharnstoff durch Entschwefeln mit den Oxyden der schweren Metalle nicht.

Ich habe eine Reaction gefunden, durch welche Thioharnstoff einfach und glatt bei gewöhnlicher Temperatur und in neutraler Lösung in Harnstoff umgewandelt werden kann.

Dieselbe beruht darauf, dass man zu einer kalten wässerigen Lösung von Thioharnstoff eine solche von Kaliumpermanganat hinzufügt, solange sie entfärbt wird. Dabei wird der Schwefel als Schwefelsäure herausgeholt, welche mit dem Kalium des Permanganats geradeauf neutrales schwefelsaures Kali gibt, während der Schwefel selbst durch Sauerstoff ersetzt wird, was sich am einfachsten so ausdrücken lässt:

$$CH_4N_2S+4O = CH_4N_2O+SO_3$$

Ich will einen solchen Versuch, von denen mehrere gemacht wurden, beschreiben.

15 *g* reiner Thioharnstoff wurden in Wasser gelöst und allmählig mit einer Lösung von 60 *g* $KMnO_4$ versetzt. Man beobachtet sofortige Entfärbung sowie Bildung von Braunstein, und kühlt, wenn die Temperatur sich etwas steigert, durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Nach einigen Stunden war alles eingetragen und entfärbt, aber Proben der überstehenden klaren Flüssigkeit gaben noch mit Silbernitrat und Ammoniak starke Schwärzung,

---

[1] Berlin. chem. Ber., 2, 606.

[2] Daselbst 6, 1376.

[3] Daselbst 7, 100.

während sie mit Sublimatlösung und Kalilauge (wie dies Thioharnstoff thut) keine Schwärzung mehr gaben. Mit Quecksilbernitrat entstand ein voluminöser, weisser, in Kochsalz löslicher Niederschlag und Barytsalz zeigte reichliche Bildung von Schwefelsäure an.

Es wurde nun noch weiter Permanganat in $1^0/_0$ iger Lösung und kleineren Portionen solange hinzugefügt, bis das Filtrat blassroth blieb. Auch diese Färbung verschwand dann nach einigem Stehen wieder, aber doch gegenüber früher so langsam, dass der Permanganatzusatz abgebrochen wurde. Die Reaction mit Silbersalpeter und Ammoniak, die früher noch stark eintrat, war nun ganz schwach.

Bis zu diesem Stadium waren noch 11·5 *g*, also im Ganzen zur Oxydation von 15 *g* Thioharnstoff 71·5 *g* $KMnO_4$ verbraucht worden, d. h. bis dahin, dass die Entfärbung nur sehr träge und fast versagend war.

Die Rechnung des Sauerstoffverbrauches gibt Folgendes: 1 Molekül $KMnO_4$ = 158 liefert in alkalischer Lösung 1·5 Atome = 24 Sauerstoff. Daher liefern 71·5 *g* $KMnO_4$ 10·9 Gewichtstheile Sauerstoff, welche die 15 *g* Thioharnstoff oxydirten; oder es kommen auf 1 Molekül Thioharnstoff 56 Gewichtstheile = 3·5 Atome Sauerstoff, statt 64 Gewichtstheilen oder 4 Atomen, wie es die Theorie verlangt, d. h. $^1/_8$ weniger.

Dieser Ausfall an verbrauchtem Permanganat findet in der nachfolgenden Beschreibung über die Untersuchung der erhaltenen Körper seine Erklärung.

Die ganze Flüssigkeitsmenge, die etwa 3 *l* betrug, wurde vom Braunsteinschlamme filtrirt, letzterer zweimal mit etwas lauem Wasser ausgewaschen und die Waschwässer mit dem Filtrat vereinigt. Die erhaltene Flüssigkeit war farblos und reagirte völlig neutral. Sie wurde bei niederer Temperatur und abwechselnd unter der Luftpumpe eingeengt. Nun erst trat ganz schwach alkalische Reaction auf, die mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure beseitigt wurde.

Schliesslich brachte man unter der Luftpumpe zur Trockne und erhielt eine circa 37 *g* wiegende weisse Salzmasse, die im Kölbchen mehrere Male nacheinander mit starkem Alkohol heiss extrahirt wurde.

a) Der Rückstand, welcher in Alkohol unlöslich war, wurde aus warmem Wasser krystallisirt und gab eine grosse Menge reinen neutralen Kaliumsulfates (Schwefelsäurebestimmung gemacht), während in der letzten Mutterlage eine kleine Menge von unterschwefeligsaurem Kali enthalten war, wie aus der Schwefelmilchabscheidung nach Zusatz von Salzsäure und aus den Reactionen mit Silber- und Kupfersalz hervorging.

Indem sich dieses Salz der weiteren Oxydation entzogen hat, wird das Minus von $^1/_8$ des verbrauchten Sauerstoffs gegenüber der Theorie aufgeklärt.

b) Die alkoholischen Lösungen eingeengt, gaben einen weissen Rückstand, der am Platinblech ohne Verkohlung und ohne Aschenrückstand verbrannte. Nach 1—2maligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt man lange, farblose, gestreifte Säulen, die als Harnstoff nicht zu verkennen waren und alle Reactionen desselben gaben.
Eine Analyse davon ergab 20·12% C, 7·02% H, 47·00% N.
Berechnet: 20·0% C, 6·66% H, 46·66% N.

Die Menge des erhaltenen reinen Harnstoffs betrug allerdings nur 5 *g*, aber es sind früher viele kleine Proben weggenommen worden, und was vor Allem zu berücksichtigen, der Manganschlamm hält bekanntlich gelöste Substanzen hartnäckig zurück.

Ich habe noch durch Titrirversuche mit Lösungen von Thioharnstoff und solchen von Permanganat genauer die Menge des verbrauchten Sauerstoffes festzustellen versucht, aber auch da kam man stets zu Zahlen, die 3·5 Atomen Sauerstoff nahe lagen, aber 4 Atome nicht erreichten und dementsprechend blieb auch immer ein wenig Hyposulfit zurück.

Lässt man aber der Einwirkung Zeit, etwa 1—2 Tage, so wird allerdings die ganze, 4 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge von Permanganat entfärbt und Hyposulfit ist nun nicht mehr vorhanden.

Man könnte noch die Vermuthung hegen, dass auch bei der Einwirkung von Permanganat auf Thioharnstoff zuerst Cyanamid entstünde, und dass dieses erst später, etwa beim Eindampfen unter Wasseraufnahme in Harnstoff überginge.

Es war dies zwar von Vorneherein nicht wahrscheinlich, da in neutralen Lösungen eine solche Umwandlung nicht beobachtet worden ist; sie findet nur bei Gegenwart stärkerer Säuren, z. B. Schwefelsäure statt.

Ich habe nichtsdestoweniger nach Cyanamid gesucht, und zwar in einem Filtrate, das niemals erhitzt worden war. Zu diesem Zwecke wurde 1 *g* Thioharnstoff mit 5·5 *g* Permanganat (= 4 Atomen O) stehen gelassen und sobald die völlige Entfärbung (nach zwei Tagen) eingetreten war, filtrirt. Das klare Filtrat zeigt mit Silbersalpeter und Ammoniak geprüft keine Spur Cyanamid an. Es wurde dann absichtlich eine sehr kleine Menge Cyanamid hinzugefügt, die sofort nachweisbar war, d. h. der vorhandene Harnstoff vermag die Cyanamidreaction nicht zu verdecken.

Es wird demnach intermediär kein Cyanamid gebildet, sondern es wird vielmehr direct Thioharnstoff in gewöhnlichen Harnstoff verwandelt.

Mit dem Vorstehenden ist das Studium der Oxydation des Thioharnstoffs nur geschlossen, soferne es sich um Oxydation in neutraler Lösung handelt.

Ganz anders gestaltet sich die Oxydation in saurer Lösung, z. B. mit Permanganat bei Gegenwart von Salpetersäure oder mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Oxalsäure. In diesen beiden Fällen, welche analog verlaufen, wird nur 1 Atom Wasserstoff herausoxydirt und es entsteht eine zweisäurige schwefelhaltige Basis:

$$\begin{array}{c} \quad NH_2 \qquad\quad NH_2 \\ \quad | \qquad\qquad\;\; | \\ HN = C-S-S-C = NH, \end{array}$$

die im ersten Falle als schwerlösliches Nitrat, im zweiten als schwerlösliches Oxalat, schön krystallisirt ausfällt.

Das Nähere hierüber wird Herr Storch: Assistent am hiesigen Laboratorium, der diese interessanten Beobachtungen gemacht hat, demnächst veröffentlichen.

Über ein Xylylhydrazin

von

Alfred Klauber.

Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium des Herrn Professor E. Lippmann in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1890.)

In Anbetracht der interessanten Derivate, sowie hauptsächlich des als Arznei mit Erfolg angewandten Antipyrins, deren Ausgangspunkt das Phenylhydrazin ist, dürfte wohl die Darstellung dieses neuen aromatischen Hydrazins nicht ohne praktischen und wissenschaftlichen Werth sein. Trotz der grossen Anzahl der bis jetzt bekannten, zumeist nach den Methoden E. Fischer's dargestellten Hydrazine sind ausser den Toluylhydrazinen keine der primären fettaromatischen Homologen erforscht worden. Das Interesse an dem Verhalten dieser Stickstoffverbindungen mit einem durch mehrere Alkoholradikale substituirten Benzolkern hat mich veranlasst, die Darstellung eines Xylylhydrazins zu versuchen, und zwar habe ich wegen des grossen Gehaltes (circa 75%) des käuflichen Rohxylidins an α-Metaxylidin letztere Verbindung als Ausgangspunkt gewählt.

Darstellung des α-Metaxylidins und des α-Metaxylylhydrazins.

Um das α-Metaxylidin[1]

CH_3

CH_3

NH_2

[1] A. W. Hofmann, Ber. 1876, S. 1292.

aus dem Rohxylidin zu gewinnen, habe ich dieses mit Salzsäure versetzt, wobei sich das salzsaure Salz des α-Amidometaxylols in Krystallen abscheidet. Nachdem dieses Salz durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt worden, gab eine daraus durch Alkali abgeschiedene Probe der freien Base mit Essigsäure gekocht, die bei 127° C. schmelzende Acetylverbinoung. Bei der Darstellung des α-Metaxylylhydrazins



bin ich den Angaben E. Fischer's[1] zur Bereitung des Phenylhydrazins mit Vortheil gefolgt. Versuche nach Victor Meyer[2] durch Reduction der Diazoverbindung mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung lieferten allerdings das gesuchte Hydrazin, doch kann diese Methode wegen der Schwerlöslichkeit des salzsauren Amidometaxylols in Salzsäure nicht empfohlen werden Es sei daher hier nur das erstere Verfahren beschrieben, welches eine weit bessere Ausbeute liefert.

Zu 50 *g* salzsaures α-Metaxylidin, die fein gepulvert und in einem Gemisch von 200 *g* Wasser und 40 *g* Salzsäure suspendirt worden sind, lässt man langsam unter Kühlung und stetigem Umrühren 25 *g* Natriumnitrit in concentrirter Lösung einfliessen. Auf diese Art verläuft die Reaction in wenig Wasser und ohne dass Nebenproducte sich bilden, so dass ich 700 *g* salzsaures Metaxylidin in einer Operation diazotiren konnte. Die zum Schlusse klare Flüssigkeit wird unter Kühlung und Schütteln in 250 *g* neutrales schwefeligsaures Natrium langsam eingetragen, wobei die Masse anfangs roth, später lichtgelb wird. Diesen Farbenwechsel verdankt sie dem Übergang des zuerst entstehenden diazoxylolsulfonsauren Natrium in das xylylhydrazinsulfonsaure Natrium, welches letztere durch eine geringe Menge des ersteren verunreinigt, sich in gelben Krystallen abscheidet. Nachstehende Gleichungen versinnlichen den Verlauf der Reaction:

[1] Annalen, 190.
[2] Ber., 17, 1572.

I. $C_8H_{11}NHCl + NaNO_2 + HCl = C_8H_9N{-}NCl + 2H_2O + NaCl$.
II. $C_8H_9N{-}NCl + Na_2SO_3 = C_8H_9N{-}NSO_3Na + NaCl$.
III. $C_8H_9N{-}NSO_3Na + Na_2SO_3 + H_2O = C_8H_9N{-}NH_2SO_3Na + Na_2SO_4$.

Sodann erwärmt man das Gemenge bis zur Lösung des Niederschlages und versetzt zur Vervollständigung der Reduction mit soviel Zinkstaub und Essigsäure, bis die Flüssigkeit farblos ist. Nachdem man dieselbe vom überschüssigen Zinkstaub heiss getrennt und noch etwas durch Eindampfen concentrirt hat, fällt beim Erkalten fast alles xylylhydrazinsulfonsaure Natrium in farblosen Krystallen aus, die filtrirt und abgepresst werden. 2200 *g* salzsaures Metaxylidin gaben 3000 *g* Xylylhydrazin sulfonsaures Natrium, während die Theorie 3400 *g* fordert, was einer 88% Ausbeute entspricht. Zur Gewinnung der freien Base wird dieses Natriumsalz mit Salzsäure zersetzt, wodurch salzsaures Xylylhydrazin entsteht.[1])

$$C_8H_9N_2H_2SO_3Na + HCl + H_2O = C_8H_9N_2H_3HCl + NaHSO_4.$$

Es ist nicht zweckmässig, dasselbe abzuscheiden und zu isoliren, da die Filtrate wegen der Löslichkeit des Chlorhydrats stets noch eine stattliche Menge dieser Verbindung aufweisen. Man verdünnt vielmehr die heisse Lösung und setzt Lauge bis zur alkalischen Reaction zu, wobei sich das Hydrazin in Form von weissen Nadeln abscheidet, die filtrirt und abgepresst werden. Nachdem man dieselben aus wenig Äther umkrystallisirt hat, sind sie rein.

α-Metaxylylhydrazinsulfonsaures Natrium,

welches dem zuerst von Strecker und Römer[2] beschriebenen Salz $C_6H_5N_2H_2SO_3K + H_2O$ analog ist, bildet farblose Blätter, die mit einem $^1/_2$ Moleküle Wasser krystallisiren und sich bei 250° zersetzen. Es ist in Wasser und Weingeist schwer löslich.

---

[1] Ich kann nicht umhin, Herrn E. Pilhal meinen aufrichtig gefühlten Dank für die Liebenswürdigkeit auszusprechen, mit der derselbe mir in uneigennützigster Weise einen Platz in seiner Fabrik (Simmering bei Wien) anbot, so dass ich in Stand gesetzt wurde, dieses Präparat in grösserem Massstabe darzustellen.

[2] Ber., 4, 784.

$0 \cdot 2615\,g$ lufttrockene Substanz gaben $0 \cdot 3715\,g$ CO_2 und $0 \cdot 1125\,g$ H_2O.

$0 \cdot 3940\,g$ lufttrockene Substanz verloren bei 105° $0 \cdot 013\,g$ H_2O.

$0 \cdot 519\,g$ lufttrockene Substanz gaben $0 \cdot 483\,g$ $BaSO_4$.

$0 \cdot 211\,g$ lufttrockene Substanz gaben 22 cm^3 Stickstoff. bei 20° und 746 *mm* Druck.

$0 \cdot 394\,g$ lufttrockene Substanz gaben geglüht $0 \cdot 1155\,g$ Na_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9N_2H_2SO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$
C	38·64%	38·88%
H	4·78	4·81
H_2O	3·33	3·64
Na	9·5	9·31
N	11·67	11·33
S	12·77	12·96

Als Hydrazinverbindung ist dieses Salz dadurch charakterisirt, dass es stark Fehling'sche Lösung reducirt. Seine grosse Beständigkeit lässt es als erwünschten Ausgangspunkt zur Darstellung des Hydrazins erscheinen, da es mit Säuren zersetzt, die Salze dieser Base liefert.

α-Metaxylylhydrazin.

Diese Base crystallisirt in feinen schwach gelb gefärbten Nadeln, schmilzt bei 85° C., zersetzt sich beim Destilliren auch im Kohlensäurestrom unter Ammoniakentwicklung. Beim längeren Liegen an der Luft tritt ebenfalls, unter Bildung von ölartigen Körpern und Ammoniak, Zersetzung ein, so dass die Aufbewahrung dieser Substanz einige Schwierigkeiten bietet und am vortheilhaftesten in luftleeren Röhren geschieht.

Im Wasser ist dieses Hydrazin sehr schwer, im Äther leichter, in Alkohol sehr leicht löslich, crystallisirt aber aus letzterem Mittel sehr schwer, am besten eignet sich hiezu Äther. Ein Stäubchen reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme.

$0 \cdot 1504\,g$ Substanz gaben mit Kupferoxydasbest im offenen Rohre verbrannt $0 \cdot 3880\,g$ CO_2 und $0 \cdot 1190\,g$ H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9N_2H_3$
C	70·36%	70·58%
H	8·83	8·82

Mit Salzsäure und Schwefelsäure liefert es gut krystallisirende Salze. Gegen Aceton, Bittermandelöl und Acetessigester zeigt es ein dem Phenylhydrazin analoges Verhalten; Untersuchungen, die ich in dieser Richtung bereits begonnen und die sich auch auf die Darstellung eines Xylyläthylhydrazins erstrecken, sollen in Kürze veröffentlicht werden.

Über Tetramethylphloroglucin

von

Alfons Spitzer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natrium auf Phloroglucin entsteht, wie ich bereits gezeigt habe,[1] Hexa-, Pentamethylphloroglucin als Hauptproduct, während als Nebenproduct ein Körper isolirt wurde, der sich wenigstens der Elementaranalyse nach als Tetramethylphloroglucin erwies. Um die Constitution dieses Körpers zu bestimmen, betrat ich denselben Weg wie bei Hexa- und Pentamethylphloroglucin, indem ich auf den genannten Körper Salzsäure unter Druck einwirken liess.

Ich verwendete auf je 1 *g* Substanz 20 cm^3 40%iger Salzsäure und erhitzte das Gemisch auf 200° sieben Stunden lang. Hierauf wurden die Röhren geöffnet, wobei Kohlensäure nachgewiesen werden konnte, der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, neutralisirt und der Destillation unterzogen. Es ging hiebei ein aromatisch riechendes Öl über, welches abgehoben und getrocknet wurde. Es wurden so von $4^1/_2$ *g* Substanz ausgehend, 1·4 *g* Öl gewonnen.

Es konnte ein Siedepunkt von 98·1—125·9 corrigirt beobachtet werden. Das Öl wurde nun wiederholt mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, bis keine Abnahme des Volums mehr zu bemerken war. Hierauf wurde das Öl, welches nicht in Bisulfitlösung gegangen war, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und analysirt. Eine Siedepunktbestimmung konnte wegen der geringen Menge der Substanz nicht vorgenommen werden.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XI, S. 104.

0·1468 *g* Substanz lieferten 0·3951 *g* CO_2 und 0·161 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O$
C	73·39	73·68
H	12·17	12·28

Diese Substanz erwies sich also der Verbrennung nach als Diisopropylketon.

Der in Natriumbisulfitlösung gegangene Antheil des Öles konnte wegen der geringen Menge nicht isolirt werden.

Der nach dem Abdestilliren der Ketone verbleibende Rückstand wurde angesäuert und destillirt. Das Destillat wurde mit Kali neutralisirt und durch ungenügenden Zusatz von titrirter Schwefelsäure und darauf folgendes Destilliren acht Säurefractionen freigemacht.

Die zwei ersten und die drei letzten Säurefractionen wurden durch Kochen mit Silberoxyd in die Silbersalze verwandelt.

I. Fraction:

0·2983 *g* in Blättchen krystallisirender Substanz lieferten 0·162 *g* Ag, 54·31% Ag entsprechend, während sich für Isobuttersäure 55·38% berechnet.

II. Fraction:

0·2353 *g* in schönen Blättchen krystallisirender Substanz hinterliessen beim Glühen 0·1295 *g* Ag, entsprechend 55·03% Ag statt 55·38% berechnet.

VI. Fraction:

0·276 *g* Substanz lieferten 0·163 *g* Ag, entsprechend 59·09% Ag.

VII. Fraction:

0·2425 *g* in Nädelchen krystallisirender Substanz lieferten 0·1425 *g* Ag, entsprechend 63·30% Ag.

VIII. Fraction:

0·2225 *g* in Nädelchen krystallisirender Substanz lieferten 0·1425 *g* Ag, entsprechend 64·04% Ag, während sich für essigsaures Silber 64·66% Ag berechnet.

Es ergibt sich aus vorliegenden Analysen mit Bestimmtheit, dass Essigsäure, Isobuttersäure, Kohlensäure einerseits, Diisopropylketon anderseits entstanden sind.

Wahrscheinlich ist es, dass neben Diisopropylketon auch Methylisopropylketon entstanden ist, eben jenes Keton, welches in Natriumbisulfitlösung gegangen war und bei der Siedepunktsbestimmung des ursprünglich erhaltenen Öles eine bedeutende Herabminderung des Siedepunktes bewirkt hatte.

Tetramethylphloroglucin besitzt höchst wahrscheinlich folgende mit I. bezeichnete Constitutionsformel.

```
        I.                              II.
   CH3     CH3                     CH3     CH3
      \   /                           \   /
        C                               C
      /   \                           /   \
    OC     CO                       OC     CO
CH3  |      |                   CH3  |      |
   \ |      |                      \ |      |
    C       CH                      C       CH
   / \     //                      / \     //
CH3    COH                      CH3    COH

                   III.
              CH3     CH3
                 \   /
                   C
                 /   \
               OC     CO
           CH3  |      |
              \ |      |
               C       CH
              / \     //
           CH3    COH
```

m Schema II. ist die Art der Spaltung angedeutet, die zur Bildung von Diisopropylketon, Essigsäure, Kohlensäure führt.

Im Schema III. ist jene Art der Spaltung angedeutet, die zur Bildung von Methylisopropylketon, Isobuttersäure und Kohlensäure führt.

Man könnte sich über den Verlauf der Reaction eine der Einwirkung von Salzsäure auf Pentamethylphloroglucin ganz ähnliche Vorstellung machen. Die doppelte Bindung wird gesprengt und die freiwerdenden Valenzen durch die Bestandtheile des Wassers gesättigt.

$$COOH{-}\underset{\alpha}{C}(CH_3)_2{-}\underset{\beta}{C}O{-}\underset{\gamma}{C}(CH_3)_2{-}\underset{\delta}{C}O{-}CH_3$$

Wird das Molekül zwischen α und β gespalten, so entstünde Isobuttersäure und Dimethylacetessigsäure, welche zur Bildung von Methylisopropylketon führen würde. Tritt die Spaltung zwischen γ und δ ein, so erhielten wir Essigsäure und Isobutyryldimethylessigsäure, welche unter dem Einfluss der Säure die Ketonspaltung in Diisopropylketon und Kohlensäure erleiden würde.

Es ist hiemit die Stellung der vier Methylgruppen im Tetramethylphloroglucin nachgewiesen.

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

(V. Mittheilung)

von

J. Herzig und S. Zeisel.

Die Äthylirung des Resorcins.

Die Erfahrungen, die wir bei der Alkylirung des Phloroglucins[1] zu machen Gelegenheit hatten, haben uns voraussehen lassen, dass im Allgemeinen mehratomige Phenole, welche mindestens zwei ihrer Hydroxyle in der Metastellung enthalten, sich gegenüber dem Eintritte von Alkoholradicalen dem Phloroglucin analog verhalten werden.

So wie dieses unter den von uns eingehaltenen Bedingungen aus der tertiären Form

H
OH OH
H H
OH

in die bisecundäre

H_2
O O
H_2 H_2
OH

und secundäre Form

H_2
O O
H_2 H_2
O

übergeht und in diesen Formen zu den entsprechenden homologen Triketonen, beziehungsweise homologen Diketophenolen und den

[1] Monatshefte f. Chemie, IX. 217, 882.

Äthern der letzteren alkylirt wird, so sollten in anderen dem Phloroglucin in der Stellung der Hydroxyle vergleichbaren Phenolen sich durch das Mittel der Alkylirung ähnliche Umlagerungen nachweisen lassen.

Unsere in dieser Richtung unternommenen orientirenden Versuche haben schon ohne eingehendes Studium der in den einzelnen Fällen entstandenen Verbindungen zu einer Bestätigung unserer Voraussicht geführt. In einer vor etwa einem Jahre veröffentlichten Mittheilung[1] haben wir gezeigt, dass die in Kali unlöslichen Producte der Äthylirung des Resorcins, Diresorcins, Pyrogallols und Oxyhydrochinons durch ihren höheren Kohlenstoff- und geringeren Äthoxylgehalt die Gegenwart von Homologen der Muttersubstanzen oder von Äthern derselben (neben den wahren Phenoläthern) verrathen.

Wir haben uns seither eingehender mit der Äthylirung des Resorcins, Orcins und Diresorcins beschäftigt und erlauben uns in der vorliegenden Abhandlung über die aus der Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf Resorcin hervorgehenden Substanzen zu berichten.

Der erschöpfenden Bearbeitung des Gegenstandes haben sich allerdings mannigfache Schwierigkeiten technischer Art in den Weg gestellt. Indessen ermöglichen unsere Versuche selbst in ihrem jetzigen, theilweise noch lückenhaften Zustande zu zeigen, dass in der That die Umsetzung von Jodäthyl und Resorcinkalium in gar nicht unerheblichem Betrage in demselben Sinne verläuft, wie die Wechselwirkung zwischen Phloroglucinkalium und Jodäthyl.

Wir haben neben anderen, noch nicht genügend untersuchten Producten ein Tetraäthylresorcin zu isoliren vermocht, welches eine der Äthylgruppen an Sauerstoff gebunden enthält. Durch Salzsäure wird es in ein einwerthiges Phenol $C_6H_2(C_2H_5)_3O(OH)$ umgewandelt, welches sein zweites Sauerstoffatom unzweifelhaft als Carbonyl enthält und somit als secundär-tertiäres[2] Triäthylresorcin anzusehen ist.

Die Existenz des Trioxims des Phloroglucins und die Überführung des Phloroglucins in seine sechsfach alkylirten Homologen

[1] Monatsh. f. Ch., X, 144.

[2] Wir werden künftighin für secundär und tertiär sec. u. t. gebrauchen.

der secundären Form beweisen, dass unter Umständen auch sämmtliche Hydroxylwasserstoffe eines mehratomigen Phenols sich an benachbarte CH-Gruppen begeben und so die Bildung von Methylen neben Carbonylgruppen veranlassen können. Wenn sich die Hydroxyle in der Metastellung befunden haben, entsteht durch diese Umlagerung ein- oder mehreremal in demselben Moleküle der Atomcomplex —CO—CH_2—CO—. Es ist nun schon seit geraumer Zeit bekannt, wie sehr reactiv die Wasserstoffatome eines „entocarbonylen" Methylens in offenen Kohlenstoffketten sind. Unsere Untersuchungen über die alkylirten Phloroglucine haben gezeigt, dass diese Reactionsfähigkeit auch dann nicht verloren geht, wenn die CH_2-Reste Glieder eines geschlossenen Ringsystems bilden.

Übertragen wir diese aus dem Verhalten des Phloroglucins abgeleitete Betrachtungsweise auf das Resorcin, so werden wir die Möglichkeit seiner Umlagerung zu dem entsprechenden Ketophenol (I) und weiterhin zu einem Diketon (II) oder in anderer Ausdrucksweise zu sec.-t. und sec. Resorcin zugeben müssen.

```
         CO                      CO
  HC ╱       ╲ CH₂        HC ╱       ╲ CH₂
    ‖          |             ‖          |
  HC ╲       ╱ COH        HC ╲       ╱ CO
         CH                      CH₂
         I.                      II.
```

Ob die Fixirung des Resorcins in diesen Formen jemals gelingen wird, mag dahingestellt bleiben. Wir halten dies sogar für mehr als zweifelhaft. Denn eben die ausserordentliche Beweglichkeit des Hydroxylwasserstoffatomes, welche unter günstigen Umständen — und als solcher stellt sich, äusserlich angesehen, die alkalische Reaction einer Phenollösung dar — die Umlagerung in die secundären Verbindungen zur Folge hat, wird bei Aufhebung dieser Bedingungen den rückläufigen Bindungswechsel bewirken.

Hingegen glauben wir in unserem Triäthylresorcin ein Derivat dieses sec.-t. Resorcins und im Tetraäthylresorcin den Äthyläther dieses alkylirten Ketophenols gewonnen zu haben.

Die von uns für diese Verbindungen in Anspruch genommenen Formeln

CO CO
$C\begin{matrix}Ae\\Ae\end{matrix}$ $C\begin{matrix}Ae\\Ae\end{matrix}$
COH COAe
C C
Ae Ae

ruhen auf der nothwendigen Voraussetzung, dass das Resorcin in seiner vollständig umgelagerten (secundären) Form äthylirt wird.

Die Nothwendigkeit dieser Voraussetzung erhellt aus folgenden Betrachtungen. Aus dem Verlaufe der Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf Tetraäthylphloroglucin,[1] für welches binnen Kurzem zu veröffentlichende, bereits vollendete Versuche die Structurformel

CO
$\begin{matrix}Ae\\Ae\end{matrix}C$ $C\begin{matrix}Ae\\Ae\end{matrix}$
OC COH
CH

ergeben haben, darf geschlossen werden, dass nicht einmal der Wasserstoff der Methingruppe, die sich zwischen =CO und ≡C(OH) befindet, durch Alkyl ersetzbar ist. Sonst wäre die Verbindung in bisecundäres Pentaäthylphloroglucin oder dessen Äthyläther überführbar, während thatsächlich ausschliesslich Tetraäthylphloroglucinäthyläther entsteht. Es ist daher der Schluss gestattet, dass im partiell umgelagerten Resorcin der Formel

CH CH
HC CO oder HC COH
HC CH_2 H_2C CH
COH CO
I II.

keine der Methingruppen, die zum Theil sogar unter hiefür ungünstigere Bedingungen gestellt sind, alkylirbar wäre. Ja selbst die Annahme des Eintrittes von zwei Alkoholresten in das Methylen der Formel I und II wäre, wenn man den festen Boden der Thatsachen nicht verlassen will, nicht ohneweiteres gestattet,

[1] Monatsh. f. Ch., IX, 887.

wenn wir auch damit nicht behaupten wollen, dass eine Alkylirung eines solchen CH_2 ganz ausgeschlossen sei. Man kennt einfach Verbindungen, in denen eine solche Gruppe bestimmt vorhanden ist, nicht und kann daher über das Verhalten eines derartigen Methylens nichts aussagen. Aber selbst zugegeben, dass die Wasserstoffatome desselben durch zwei Alkylreste ersetzbar wären, wie soll man den Eintritt des dritten Äthyls erklären, da es feststeht, dass die Methingruppen unter unseren Versuchsbedingungen Alkoholradicale nicht aufzunehmen vermögen?

Allerdings sind auch mit der Annahme einer vollständigen Umlagerung des Resorcins während der Äthylirung nicht alle Schwierigkeiten in der Interpretation der Bildung des Triäthylresorcins behoben.

Nach unseren Erfahrungen beim Phloroglucin haben wir ein äthylreicheres Resorcin als

```
       CH
  HC //  \ CO
    |     |
 H2C \   / C Ae2
       CO
```

oder dessen Umlagerungsproduct

```
       CH
  CH //  \ CO
    |     |
  CH \\  / C Ae2
       COH
```

nicht erwarten können: Statt dessen sehen wir ein secundär tertiäres dreifach äthylirtes Resorcin auftreten.

Wir sind daher genöthigt, zuzugeben, dass in diesem Falle auch das exocarbonyle Methylen des secundären Resorcins sich — wenigstens in Bezug auf ein Wasserstoffatom — als reactionsfähig erweist.

Aus der Verbindung

```
       CH
  CH //  \ CO
    |     |
 CH2 \   / C Ae2
       CO
```

die wir nicht festzuhalten vermochten, entsteht durch weitere Äthylirung die Verbindung

CH
CH CO
H
C CAe₂
Ae CO

und zwar ist dieselbe in der Reactionsmasse entweder als

CH
HC CO
K
C CAe₂
Ae
CO

oder bereits in der umgelagerten Form

CH
CH CO
AeC CAe₂
COK

enthalten. Sie geht im ersteren Falle beim Ansäuern der Lösung durch Umlagerung, im letzteren direct ohne jede Umlagerung in

CH
CH CO
AeC CAe₂
COH

über.

Wir sind keineswegs gesonnen, uns mit dieser indirecten und vielfach bloss auf Analogien gestützten Schlussweise zu begnügen. Doch müssen wir gestehen, dass wir vorläufig eine Methode der glatten Spaltung des Triäthylresorcins, die zu einem directen Constitutionsbeweise führen könnte, noch nicht aufgefunden haben.

Sollte sich, wie wir hoffen, die von uns aufgestellte Structurformel des Triäthylresorcins durch Spaltungsversuche exact beweisen lassen, so wäre damit ein unserer Meinung nach zwingendes Argument für die der Kekulé'schen Benzolformel ent-

sprechende Constitution des Resorcins gewonnen. Denn weder die Claus'sche, noch die Prismenformel führen zur Bildung eines entocarbonylen Methylens, wenn man daran festhält, dass die Umlagerung durch Wanderung des Hydroxylwasserstoffes gegen ein Kohlenstoffatom bewirkt wird, welches mit dem hydroxylhaltigen in directer Bindung steht. Die eingehende Discussion unserer Beobachtungen nach dieser Richtung hin behalten wir einer späteren Publication vor.

Unsere weiteren Beobachtungen gestatten uns, allerdings mit einigem Vorbehalte, auszusprechen, dass neben diesem Tetraäthylresorcin auch Triäthylresorcin oder richtiger mindestens zwei Triäthylresorcine gebildet werden. Aus dem Äthoxylgehalte dieses Gemenges und seinem Verhalten gegen Chlor- und Jodwasserstoffsäure kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass hier die Verbindungen $C_6H_3(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ und $C_6H_3(C_2H_5)_2.(OC_2H_5)O$ vorliegen, denen vielleicht die Formeln

CH; CH; COC_2H_5; CH; CC_2H_5; COC_2H_5 — I.

und

CH; CH; CO; CH; $C(C_2H_5)_2$; COC_2H_5 — II.

zukommen.

Die Umlagerungs- und Alkylirungsphasen, die zur Bildung solcher Körper führen könnten, sind durch die nachfolgenden Formeln veranschaulicht.

I) OH, H, OH — O, H_2, OH — O, HC_2H_5, OC_2H_5 — OH, C_2H_5, OC_2H_5 — OC_2H_5, C_2H_5, OC_2H_5

II) OH, H, OH — O, H_2, OH — O, $(C_2H_5)_2$, OC_2H_5

Die beiden Verbindungen besitzen jedoch, wie es scheint, sehr naheliegende Siedepunkte und konnten daher durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden.

Die den beiden Äthern entsprechenden Phenole konnten wir bisher nicht genauer studiren. Das erstere ist voraussichtlich durch directe Zerlegung seines Äthers nicht zu gewinnen, da es sich dabei ähnlich wie das Resorcin selbst in ein amorphes Anhydrid zu verwandeln scheint. Zur Gewinnung des zweiten Phenols aber müsste eine weit grössere Menge des Gemisches verarbeitet werden, als uns bisher davon zu Gebote stand.

Bei der Darstellung der äthylirten Resorcine haben wir immer einen sehr grossen Überschuss von Kali und Jodäthyl auf das Phenol einwirken lassen. Zu je 100 *g* reinen, in 1 *l* absoluten Alkohols gelösten Resorcins wurden 204 *g* Kaliumhydroxyd hinzugefügt, bis zur vollständigen Lösung am Rückflusskühler erwärmt, dann bis zum Aufhören des Kochens erkalten gelassen und endlich in die noch heisse Flüssigkeit 567 *g* Jodäthyl langsam eintropfen gelassen. Das Erwärmen auf dem Wasserbade wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction fortgesetzt. Dazu waren in der Regel 2—3 Stunden nothwendig. Hierauf wurde wieder dieselbe Menge Kali in der Reactionsflüssigkeit gelöst, Jodäthyl hinzugefügt und neuerdings bis zur Neutralität gekocht. Nach möglichst vollständigem Abdestilliren des Alkohols aus dem Wasserbade wurde das Öl mit Wasser ausgefällt, der braunen Flüssigkeit mit Äther vollständig entzogen und der Äther wiederholt mit verdünnter Kalilauge gewaschen. Als die wässerige Lauge sich nicht färbte, wurden 20—30 cm^3 etwa fünfprocentiger alkoholischer Kalilauge zugemischt, nach halbstündigem Stehen mit Wasser versetzt und die wässerige Schichte von der ätherischen geschieden. Durch diesen mehrfach wiederholten Zusatz von alkoholischer Kalilauge und Wasser wurde dem Äther der letzte Rest phenolartiger Körper entzogen. Die in die kalische Lösung übergegangenen Antheile der Reactionsproducte, ihrer Menge nach gegenüber den in Kali unlöslichen weit zurücktretend, wurden vorläufig nicht untersucht und werden hier nicht weiter erwähnt werden. Die in Äther gelöst gebliebenen Körper hinterblieben nach der Destillation aus dem Wasserbade als bräunliche, stark und aromatisch riechende Flüssigkeit, die vor der fractionirten Destillation durch längeres Erhitzen auf circa

60° im Vacuum von Alkohol und Wasser befreit wurde. In diesem Zustande betrug die aus 294 *g* Resorcin gewonnene Menge des Rohproductes 454 *g* oder 154% des Ausgangsmaterials.

Nach dreimaliger fractionirter Destillation unter 40 *mm* wurden folgende Fractionen erhalten:

1.	Von 135 bis 140° C.	195 *g*
2.	„ 140 „ 145	46
3.	„ 145 „ 150	41
4.	„ 150 „ 155	45
5.	„ 155 „ 160	17
6.	„ 160 „ 170	73
7.	„ 170 „ 190	17
Theeriger Rückstand		10

Die Fractionen 1 und 2, bei gewöhnlichem Drucke ausfractionirt, ergaben vorwiegend einen zwischen 228—232° siedenden Antheil, welcher seinem Siedepunkte nach der bereits bekannte Diäthyläther des Resorcins hätte sein sollen. In Wirklichkeit aber bestand er allerdings zum grössten Theile aus dieser Verbindung, die im reinen Zustande bisher gewiss nicht bekannt war, enthielt jedoch noch eine zweite Substanz, über deren Natur uns bisher nichts bekannt geworden ist.

Die übrigen Fractionen lieferten nach sehr oft wiederholter fractionirter Destillation unter 19—20 *mm* Druck als Hauptfractionen einen bei 146—151 und einen bei 160—165° siedenden antheil. Von ersterem wurden schliesslich 72, von letzterem 45 *g* gewonnen. Der Rest vertheilte sich auf die Zwischenfractionen und die bei jeder Destillation unvermeidlichen Rückstände und Verluste. Die Zwischenfractionen, sowie die oberhalb 165—180° seidenden Antheile wogen je einzeln zwischen 5 und 10 *g*. In ihrem relativen Mengenverhältnisse trat während der letzten und vorletzten Destillation keine Verschiebung mehr ein.

Die Fraction 146—151 erwies sich als ein Gemisch von zwei Körpern von naheliegendem Siedepunkten. Über die wahrscheinliche Natur seiner Bestandtheile haben wir uns schon in der Einleitung ausgesprochen.

Der bei 160—165 siedende Antheil endlich ist als Äthyläther des sec.-t. Triäthylresorcins erkannt worden. Die Producte

dieser Darstellung sollen bei der Angabe der aus ihnen erhaltenen analytischen Daten mit *a* bezeichnet werden.

Das Mengenverhältniss der an Resorcindiäthyläther reichen, der die Triäthylverbindungen und der das Tetraäthylresorcin enthaltenden Fractionen I, II und III verändert sich erheblich, selbst wenn man immer einen grossen Überschuss von Jodäthyl und Kali beibehält, sobald man von der vorhin geschilderten Arbeitsweise abweicht. So erhielten wir bei einer zweiten Darstellung, deren Producte später mit *b* bezeichnet werden sollen, aus 242 *g* in Kali unlöslichen „Resorcinöles" von I 167 *g*, von II 39 *g* und endlich von III 12 *g*. Von II gingen nach möglichst weit getriebener fractionirter Destillation 36 *g* unter einem Drucke von 21 *mm* bei 145—150°, von III unter demselben Drucke 10 *g* bei 164—167° über. In Procenten des Rohöles ausgedrückt lieferte an äthylreichen Endproducten

	II	III	II : III	II+III : Rohöl
Darstellung *a* . .	16	10	1·6 : 1	1 : 3·9
„ *b* . .	15	4	3·8 : 1	1 : 5·3

Bei dieser Darstellung wurden zu der heissen alkoholischen Resorcinlösung dreimal hintereinander doppelt-moleculare Mengen von Kali und Jodäthyl eingetragen. Im Übrigen wurde genau so verfahren wie bei Versuch *a*.

Resorcindiäthyläther.

Da wir diesen Körper in Folge seiner von uns zum ersten Male constatirten Krystallisationsfähigkeit reiner erhalten haben als er bisher bekannt war, sehen wir uns genöthigt, auf die von uns angewandte Reinigungsmethode und die Eigenschaften der reinen Verbindung näher einzugehen.

Es wurde bereits bemerkt, dass der bei 135—145° unter 40 *mm* Druck siedende Antheil, bei gewöhnlichem Drucke ausfractionirt, hauptsächlich eine bei 228—232° siedendes Product lieferte. Dieses, längere Zeit starker Kälte ausgesetzt, erstarrte grösstentheils zu derben Krystallen, welche, von der flüssigen Mutterlauge getrennt und wieder geschmolzen, so oft einem partiellen Ausfrierungsprocesse unterworfen wurden, als sich ihr Schmelzpunkt noch erheblich änderte. Schliesslich erhielten wir eine sich durch die Zusammensetzung als reiner Resorcindiäthyl-

äther documentirende Verbindung in Form schiefer Prismen, die oft mehrere Centimeter lang, vollkommen durchschichtig und farblos waren und bei 12.4° C. schmolzen.[1] Die Verbindung siedete unter dem auf 0° reducirten Luftdrucke von 756 *mm* bei 234·4—235·2° C. (corr.). (Die Correctur für den herausragenden Quecksilberfaden betrug 4·7.) Der Siedepunkt des Resorcindiäthyläthers wird von anderen Autoren nicht immer gleich angegeben. Nach Barth (Berl. Ber. 11, S. 1569) siedet die Verbindung bei 235—236°, nach Pukall (Berl. Ber. 20, S. 1141) bei 228—230°. Beide Angaben dürften, da nichts Anderes an den citirten Stellen bemerkt wird, als uncorrigirte Werthe anzusehen sein.

Die Substanz besass einen charakteristischen, zwar aromatischen, auf die Dauer aber unangenehmen Geruch. Eine kleine Menge derselben in Eisessig gelöst und mit einem Tropfen Kaliumnitrit versetzt, färbte sich nach Zusatz concentrirter Salzsäure prachtvoll und intensiv smaragdgrün. Fügt man jedoch vor dem Zusatze von Salzsäure etwas mehr salpetrigsaures Kalium hinzu, so erhält man eine rein rothgelbe Färbung. Die dabei wahrscheinlich entstehenden Nitrosoproducte haben wir nicht weiter untersucht.

Bei der Analyse lieferte der reine Resorcindiäthyläther folgende Werthe:

I. 0·3348 *g* Substanz lieferten 0·8875 *g* Kohlensäure und 0·2560 *g* Wasser.[2]

II. 0·2417 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·6820 *g* Jodsilber.

III. 0·2851 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·7992 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)_2$
	I.	II.	III.	
C	72·29	—	—	72·29
H	8·49	—	—	8·43
OC_2H_5 ..	—	54·02	53·68	54·21

[1] Der Schmelzpunkt wurde durch Umrühren vermittelst eines Thermometers in einer grösseren Menge im Schmelzen begriffener Substanz bestimmt.

[2] Sämmtliche in dieser Arbeit vorkommenden Elementaranalysen sind mit Hilfe von Bleichromat ausgeführt worden.

Der Äther wurde in der 20fachen Menge Eisessig gelöst und ohne Kühlung unter fortwährendem Schütteln Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung zutropfen gelassen. Der Überschuss des Broms wurde durch etwas schweflige Säure entfernt, die Bromproducte durch Wasser vollständig ausgefällt und nach dem Absaugen aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das in weitaus überwiegender Menge auftretende α-Bromid konnte so leicht in langen dünnen, farblosen Prismen von unveränderlichem Schmelzpunkte 100—101° gewonnen werden. Das β-Bromid, im reinen Zustande constant bei 75—77° schmelzend, konnte von hartnäckig anhaftender α-Substanz nur dadurch befreit werden, dass zu seiner Lösung in Essigsäure successive so lange kleine Mengen von Wasser hinzugefügt wurden, als die bei Erkalten ausgeschiedenen Fractionen ihren Schmelzpunkt noch immer änderten. Dabei fällt vorerst hauptsächlich das schwer lösliche α-Bromid aus. Die letzte Mutterlauge lässt auf Zusatz von viel Wasser die Hauptmenge des β-Bromids fallen, welche nun nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure rein ist. So erhielten wir es immer in Form farbloser Nädelchen.

Die Analyse der α-Verbindung lieferte folgende analytische Daten:

0·3314 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten 0·4468 *g* Kohlensäure und 0·1134 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2Br_2(OC_2H_5)_2$
C........	36·78	37·03
H........	3·79	3·70

Die β-Verbindung ergab nachstehende Zahlen:

I. 0·2298 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten 0·3082 *g* Kohlensäure und 0·0818 *g* Wasser.

II. 0·1576 *g* vacuumtrockener Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·2272 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2Br_2(OC_2H_5)_2$
	I.	II.	
C.......	36·57	—	37·03
H.......	3·95	—	3·70
OC_2H_5...	—	27·62	27·78

Gemenge der Triäthylresorcine.

Die Darstellung *a* ergab als nächste grössere Fraction ein bei 146—151° (19 *mm*) übergehendes gelbliches Öl, dem bei der Darstellung *b* ein bei 145—148° (23 *mm*) siedender Antheil entsprach. Diese beiden Präparate, wie man sieht, in ihren Siedepunkten etwas verschieden, lieferten zwar Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen, die mit den von der Formel $C_6H_5(C_2H_5)_3O_2$ geforderten gut übereinstimmen, differirten aber nicht unerheblich in ihrem Äthoxylgehalte, welcher ausserdem beide Male keinem stoechiometrisch berechenbaren Werthe entsprach. Schon daraus ist zu entnehmen, dass hier Gemenge von fallweise wechselnden Quantitäten mindestens zweier sich durch die Zahl ihrer Äthoxylgruppen unterscheidender Verbindungen vorgelegen sind. Das Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren macht es sehr wahrscheinlich, dass die eine derselben, und zwar die in grösserer Menge auftretende, ein Homologes des Resorcindiäthyläthers der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_2$ ist, woraus sich weiter ergibt, dass die andere zwar gleichfalls ein Triäthylresorcin wäre, welches jedoch nur Ein Äthoxyl enthalten dürfte.

Die Präparate der Darstellungen *a* und *b* gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

I*a*. 0·2331 *g* Substanz lieferten 0·6358 *g* Kohlensäure und 0·2012 *g* Wasser.
II*a*. 0·1957 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·3933 *g* Jodsilber.
I*b*. 0·2611 *g* Substanz lieferten 0·7095 *g* Kohlensäure und 0·2191 *g* Wasser.
II*b*. 0·3124 *g* „ „ 0·8468 *g* „ „ 0·2619 *g* „
III*b*. 0·1939 *g* „ „ 0·5239 *g* „ „ 0·1569 *g* „
IV*b*. 0·3154 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·7119 *g* Jodsilber.
V*b*. 0·2078 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·4669 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden						
	I*a*.	II*a*.	I*b*.	II*b*.	III*b*.	IV*b*.	V*b*.
C......	74·37	—	74·09	73·90	73·68	—	—
H......	9·59	—	9·32	9·31	8·99	—	—
OC_2H_5..	—	38·49	—	—	—	43·22	43·02

	Berechnet für $C_6H_3(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$
C........	74·22
H........	9·28
OC_2H_5....	46·39

Das Product der Darstellung *b* wurde vor der Analyse noch einmal unter Abtrennung einer kleinen Vor- und Nachfraction bei 19 *mm* Druck destillirt, wobei es bei 141—143° C. überging

Die bedeutend differirenden Äthoxylzahlen im Vereine mit den constant bleibenden Werthen für den Kohlenstoff und Wasserstoff machen es fast gewiss, dass die analysirten Präparate aus Gemengen von zwei isomeren Triäthylresorcinen, die sich durch ihren Äthoxylgehalt unterscheiden, bestanden haben. Es sind aber nur drei Triäthylresorcine möglich, soweit bloss Unterschiede in der Zahl der Äthoxylgruppen in Betracht kommen.

I) $C_6H_3(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$, II) $C_6H_3(C_2H_5)_2(OC_2H_5)O$,
III) $C_6H_3(C_2H_5)_3O_2$.

Eine Verbindung der Formel III), ein Derivat des bisecundären Resorcins, müsste gegenüber der Wirkung kochender Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1·7 unverändert, also in Kali unlöslich bleiben, da sie sich aller Wahrscheinlichkeit nach wie die alkylirten sec. Phloroglucine verhalten dürfte. Nun fanden wir aber, dass die Jodwasserstoffsäure ausschliesslich kalilösliche Verbindungen entstehen lässt. Formel III) ist daher als unwahrscheinlich auszuschliessen.

Auf die Gegenwart des Äthers $C_6H_3(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ scheinen auch die Eigenschaften eines in grösserer Menge bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure entstehenden Umwandlungsproductes hinzudeuten. Es ist dies ein dunkles Harz, unlöslich in Wasser, hingegen mit rother Farbe und prachtvoll grüner Fluorescenz löslich in Alkalien. Dieselben Eigenschaften kommen aber auch einem Resorcinanhydride zu, welches Barth[1] aus Resorcindiäthyläther durch Einwirkung concentrirter Salzsäure erhalten hat. Das von uns gewonnene, noch nicht genau

[1] Berl. Ber. 11, S. 1569.

untersuchte Harz aus dem Gemenge der Triäthylresorcine dürfte kaum etwas Anderes sein, als ein Homologes des gewöhnlichen fluorescirenden Resorcinanhydrids.

Auch gegen Eisessig, Kaliumnitrit und Salzsäure verhalten sich beide Präparate genau so wie der Resorcindiäthyläther. Nichtsdestoweniger halten wir wegen des bemerkenswerth constanten Siedepunktes ein Gemenge von Resorcindiäthyläther und Tetraäthylresorcin, an das möglicherweise gedacht werden könnte, da dieselben erheblich verschiedene Siedepunkte besitzen, für sehr unwahrscheinlich, ja geradezu für ausgeschlossen.

Wie die Bildung eines ähnlichen Phenolanhydrids ist auch die Umwandlung in gleich gefärbte Nitrosoproducte bei dem von uns vorausgesetzten homologen Resorcindiäthyläther und dem Diäthyläther des Resorcins durchaus nicht unmöglich, eher wahrscheinlich.

Sec.-t. Triäthyresorcinmonoäthyläther.

Beide Darstellungen lieferten als höchstsiedende Hauptfraction ein Product von ganz gleicher Zusammensetzung und denselben Eigenschaften. Die Reinigung durch Destillation wurde beim Präparate *b* noch etwas weiter getrieben als die von *a*, ohne dass sich die Zusammensetzung merklich änderte. Das für die Analyse verwendete Öl der ersten Darstellung ging unter einem Drucke von 14 *mm* bei 160—165°, das der zweiten Darstellung unter 20 *mm* Druck bei 164—169° (uncorr.) über.

I *a*. 0·2830 *g* Substanz lieferten 0·7850 *g* Kohlensäure und 0·2606 *g* Wasser.
II *b*. 0·2349 *g* „ „ 0·6501 *g* „ „ 0·2149 *g* „
III *b*. 0·2098 *g* „ „ 0·5808 *g* „ „ 0·1881 *g* „
IV *a*. 0·4465 *g* „ „ bei der Äthoxylbest. 0·4831 *g* Jodsilber.
V *b*. 0·2279 *g* „ „ „ „ „ 0·2445 *g* „
VI *b*. 0·2671 *g* „ „ „ „ „ 0·2871 *g* „

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I *a*.	II *b*.	III *b*.	IV *a*.	V *b*.	VI *b*.
C	75·65	75·48	75·50	—	—	—
H	10·23	10·17	9·91	—	—	—
OC_2H_5	—	—	—	20·72	20·55	20·59

	Berechnet für $C_6H_2(C_2H_5)_3(OC_2H_5)O$
C	75·68
H	9·91
OC_2H_5	20·27

Der Monoäthyläther bildet ein hellgelbes, etwas dickliches Öl von einem Geruche, der in der Kälte wenig hervortretend, in der Wärme stark und angenehm gewürzig ist. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv gelber Farbe und fällt bei Wasserzusatz aus dieser Lösung anscheinend unverändert aus. Concentrirte Salzsäure nimmt unter ähnlicher Gelbfärbung eine sehr geringe Menge der Verbindung auf. Brom, zu seiner alkoholischen Lösung zugetropft, wird entfärbt, ohne dass sich jedoch ein krystallisirtes Bromid abscheidet. Das Öl mischt sich in jedem Verhältnisse mit Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es wird selbst bei längerem Verweilen in einem Brei von fester Kohlensäure und Äther nicht krystallinisch, sondern bloss glasartig fest. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin scheint es sich unter den verschiedensten üblichen Bedingungen nicht zu krystallinischen Verbindungen umzusetzen.

Durch Halogenwasserstoffsäuren wird, wie ja schon die Äthoxylbestimmungen zeigen, ein Äthyl abgespalten, und es entsteht dadurch

sec.-t. Triäthylresorcin.

Erhitzt man mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure nur kurze Zeit, so ist der grösste Theil der Verbindung noch unverändert, und nur ein kleiner Antheil hat sich in das krystallisirbare Triäthylproduct umgewandelt. Dieses kann der ätherischen Lösung der Reactionsproducte mit verdünnter Kalilauge entzogen, nach dem Ansäuern der kalischen Lösung in Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des letzteren durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Die Menge der neuen Verbindung betrug bei Anwendung von 20%iger Salzsäure und zweistündigem Kochen am Rückflusskühler bloss 9% des angewandten Tetraäthylresorcins. Das nach dem Kochen mit Salzsäure noch erhältliche kaliunlösliche Öl erwies sich nach Analyse

und Äthoxylzahl noch als wesentlich unverändertes Tetraäthylresorcin, der Menge nach circa die Hälfte des ursprünglich angewandten.

Versucht man durch längeres Kochen oder durch Anwendung stärkerer Säuren oder durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre die Zersetzung vollständiger zu machen, so nimmt zwar die Menge der in Kali löslichen Reactionsproducte beträchtlich zu, allein sie sind dann wegen ihrer schmierigen Beschaffenheit der Untersuchung weniger zugänglich, und die Ausbeute an krystallisirter Verbindung wird desshalb eher schlechter als besser. Ja bei vollständiger Zersetzung der Tetraäthylverbindung im Äthoxylapparate erhält man überhaupt keine krystallinische Verbindung. Es scheint, dass das Triäthylresorcin durch längere Einwirkung der Säuren in der Hitze wieder zerstört wird, ein Umstand, der die Gewinnung grösserer Mengen dieser interessanten Verbindung leider sehr erschwert.

Das Triäthylresorcin, einmal von seinen harzigen Verunreinigungen getrennt, veränderte schon nach dem zweiten Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol seinen Schmelzpunkt nicht. Es verflüssigt sich im reinen Zustande bei 183—185° C. Es bildet weisse Nadeln und löst sich leicht in Kalilauge, Alkohol, Petroläther und Äther.

Die Verbindung lieferte bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

0·2990 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·8134 *g* Kohlensäure und 0·2507 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_3(C_2H_5)_3O_2$
C	74·17	74·22
H	9·31	9·27

Im Äthoxylapparate eine Stunde lang mit Jodwasserstoff gekocht, bewirkten 0·2 *g* der Substanz keine Abscheidung von Jodsilber.

Die Fähigkeit, ein Molekül Alkali zu neutralisiren und ein Atom Wasserstoff gegen Acetyl umzutauschen, charakterisirt diese Verbindung als ein einatomiges Phenol.

0·5852 *g* Triäthylresorcin einer zweiten Darstellung neutralisirten, mit Phenolphtaleïn als Indicator titrirt, 8·7 cm^3 einer Natronlösung vom Titre 0·01358 *g* NaOH per Cubikcentimeter. Dies entspricht 0·1181 *g* NaOH, während für die Bildung der Verbindung $C_6H_2(C_2H_5)_3O(ONa)$ 0·1206 *g* NaOH erforderlich gewesen wäre.

Sec.-t. Acethyltriäthylresorcin.

Das Triäthylresorcin wurde in bekannter Weise mittelst Essigsäureanhydrids und wasserfreien Natriumacetates in sein Acetylproduct übergeführt. Die so erhaltene Verbindung zeigte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Petroleumäther den constanten Schmelzpunkt 63—65° C. Sie scheidet sich aus warmem Petroläther in schön ausgebildeten Krystallen aus.

Herrn Dr. R. Koechlin vom k. k. Hofmuseum, der die krystallographische Untersuchung derselben zu übernehmen die Güte hatte, sprechen wir an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

Er theilt uns über sec.-t. Acetyltriäthylresorcin Folgendes mit:

Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0·7089 : 1 : 1·0243$$

$$\beta = 65°16'24''$$

Die Krystalle sind säulenförmig nach der *c*-Axe; auftretende Formen:

$$a = (100) \quad b = (010) \quad c = (001) \quad l = (110) \quad d = (011)$$

$$e = (\bar{1}02) \quad p = (\bar{1}11)$$

$a : d = 72°10'$ gemessen
$d : c = 42°56'$ „
$d : e = 57°46'$ „
$c : e = 43°\ 9'$ „ 43°14'20'' gerechnet.

Die Elementaranalyse und die quantitative Verseifung ergab Werthe, die mit den von der Formel $C_6H_2(C_2H_5)_3O(OC_2H_3O)$ geforderten sehr gut übereinstimmen.

0·2386 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·6225 *g* Kohlensäure und 0·1864 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(C_1H_5)_3O(OC_2H_3O)$
C........	71·14	71·18
H........	8·67	8·47

0·4132 *g* vacuumtrockener Substanz verbrauchten zur Verseifung 10·4 *cm*³ Natronlauge vom Titre 0·01358 *g* NaOH per Cubikcentimeter. Es entspricht dies 0·1412 *g* NaOH, während die Formel

$$C_6H_2(C_2H_5)_3O(OC_2H_3O) + 2NaOH =$$
$$= C_6H_2(C_2H_5)_3O(ONa) + C_2H_3O_2Na + H_2O$$

0·1400 *g* NaOH erfordert.

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

(VI. Mittheilung)

von

J. Herzig und **S. Zeisel.**

Die Äthylirung des sym.-m. Orcins.

Schon durch die Untersuchung von de Luynes und Lionet[1] über die Methyl-, Äthyl- und Amyläther des Orcins ist die auffallende Thatsache festgestellt worden, dass ausser den entsprechenden Dialkylderivaten, deren Bildung zufolge der Zweiatomigkeit des Orcins uns ohne Weiteres verständlich erscheint, aus der Wechselwirkung dieses Phenols mit Kali und den Alkyljodüren auch dreifach alkylirte Orcinabkömmlinge hervorgehen.

Von diesen geben die genannten Forscher an, dass sie nicht mehr in Orcin zurückverwandelt werden können. Diese Angaben von de Luynes und Lionet konnten in Zweifel gezogen werden, solange kein Grund vorlag, von den althergebrachten Anschauungen bezüglich der Vorgänge, die sich bei der Ätherificirung der Phenole abspielen, abzuweichen. So finden wir selbst noch in der zweiten Auflage des Beilstein'schen Handbuches den Formeln des Trimethyl-, Triäthyl- und Triamylorcins ein skeptisches Fragezeichen angehängt. Eine sachliche Revision dieser Beobachtungen wurde indess bis vor Kurzem von Niemandem unternommen. Auch Tiemann und Streng,[2] die bei ihrer Constitutionsbestimmung des Orcins vom Dimethylorcin ausgegangen sind, haben, so nahe dies gelegen wäre, jene Trialkylorcine nicht in das Bereich ihrer Untersuchung gezogen.

---

[1] Comptes rendues, 65, 213.

[2] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 14, 2001.

Erst vor einem Jahre etwa, kurz nachdem wir gezeigt hatten,[1] dass sich mehratomige Metaphenole im Allgemeinen allem Anscheine nach bei der Alkylirung dem Phloroglucin ähnlich verhalten, indem unter Umständen nicht bloss an Sauerstoff, sondern auch an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt werden, hat uns Herr Guido Pelizzari in Florenz, veranlasst durch unsere Publication, benachrichtigt, dass er eine Untersuchung der erwähnten Orcinderivate begonnen habe, von derselben aber in Anerkennung unserer Rechte auf unseren Wunsch abstehen wolle. Wir ergreifen mit Vergnügen die Gelegenheit, Herrn Pelizzari für die liebenswürdige Bereitwilligkeit zu danken, mit der er uns gestattet hat, unsere damals bereits beim Resorcin angelangte Untersuchung auf das Orcin auszudehnen und die uns von ihm in der freundlichsten Weise zur Verfügung gestellten interessanten Ergebnisse seiner abgebrochenen Versuche zu benützen.

Wir glauben, wie sie ja auch der Zeit nach vorausgegangen sind, Herrn Pelizzari's Beobachtungen den unserigen voranstellen zu sollen.

Er erhielt durch Erhitzen von 12 *g* (1 Mol.) wasserfreien Orcins mit 15 *g* (circa 3 Mol.) KOH in 30procentiger alkoholischer Lösung und 50 *g* Jodäthyl (etwas mehr als 3 Mol.) ein Öl, dessen Hauptmenge bei 263—270° C. überdestillirte und nach der Reinigung mit Kali, an das es nur wenig abgab, im Mittel 74·11% C, 9·67% H und 26·8% OC_2H_5 enthielt. Diese Zahlen, welche indess Herr Pelizzari nicht als endgiltige ansieht, kommen den für die Formel $C_7H_5(C_2H_5)_2O(OC_2H_5)$ berechneten (75% C, 9·61% H, 21·6% OC_2H_5) einigermassen nahe, so dass, auf den ersten Blick wenigstens, die Existenz des Luynes-Lionet'schen Triäthylorcins bestätigt erscheint. Ob bei weitergetriebener Reinigung grösserer Mengen dieses Productes die Analyse desselben nicht vielleicht zu einer anderen Formel geführt hätte, sind wir nicht in der Lage anzugeben, da wir — vorläufig wenigstens — unter anderen Versuchsbedingungen gearbeitet haben und bis jetzt dabei zu einem Triäthylorcin nicht gelangt sind. Wir halten trotzdem die Bildung von Triäthylorcin

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. X, S. 144.

bei Einhaltung ähnlicher Gewichtsverhältnisse, wie sie Herr Pelizzari angibt, für sehr wahrscheinlich, umso mehr, als wir[1] allen Grund haben, die Existenz zweier Triäthylresorcine anzunehmen und das Orcin sich dem Resorcin in vielen Stücken auch sonst sehr ähnlich verhält.

Das wichtigste Ergebniss unserer eigenen Versuche besteht in der Darstellung eines Tetraäthylorcins, welchem seinem Äthoxylgehalte zufolge die Formel $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)$ zukommt. Diese wird durch die Überführung in die äthoxylfreie Verbindung $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OH)$ bestätigt, die ihrerseits sich durch ihr Verhalten gegen Natriumhydroxyd und die Fähigkeit, ein leicht verseifbares Acetylproduct $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_3O)$ zu bilden, als ein Phenol documentirt.

Genau dieselben Gründe, die uns bei der Aufstellung der wahrscheinlichsten Constitutionsformel unseres Teträthylresorcins geleitet haben, bestimmen uns, für das analoge Orcinderivat die durch die Formel

CH
$CH_3.C$ — CO
AeC — $C\genfrac{}{}{0pt}{}{Ae}{Ae}$
COAe

veranschaulichte chemische Structur in Anspruch zu nehmen. Wir sehen es demnach für den Monäthyläther des sec. *t*-Triäthylorcins an.

Daneben haben wir — aber anscheinend noch nicht rein — eine etwas flüchtigere Substanz gewonnen, deren Elementaranalyse gleichfalls zur Formel eines Teträthylorcins führte, die sich jedoch von der früheren Verbindung durch ihren wesentlich höheren Äthoxylgehalt unterscheidet. Die weitere Untersuchung wird lehren, ob hier ein äthylirtes Orcin, etwa der Formel

CH
CH_3C — COC_2H_5
$C_2H_5.C$ — $C.C_2H_5$
COC_2H_5

vorliegt.

[1] Herzig und Zeisel, Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. V. Mittheilung.

Diese Verbindungen zusammengenommen entstehen in beträchtlich grösserer Menge als der Orcindiäthyläther, den wir bei dieser Gelegenheit in krystallisirtem Zustande zu isoliren vermochten, während er bisher nur als Öl bekannt war.

Endlich konnten wir noch das Auftreten einer Verbindung constatiren, welche, von derselben Flüchtigkeit wie der Diäthyläther, beim Ausfrieren desselben flüssig bleibt. Da wir sie bisher nicht vom Diäthylorcin vollkommen zu trennen vermochten, ist uns über ihre Natur vorläufig nichts Näheres bekannt.

Ähnlich wie bei der Äthylirung des Phloroglucins und Resorcins haben wir auch beim Orcin durch Anwendung eines — vielleicht übertrieben — grossen Überschusses von Kali und Jodäthyl getrachtet, zur äthylreichsten Verbindung, die sich überhaupt bilden kann, zu gelangen. Wir liessen in bekannter Weise auf je ein Moleculargewicht krystallwasserhältigen Orcins, von dessen Reinheit wir uns überzeugt hatten, 6 Moleculargewichte Kali und Jodäthyl einwirken, trugen nach Beendigung der Reaction die gleiche Menge KOH und C_2H_5J in die Reactionsflüssigkeit ein und kochten am Rückflusskühler weiter bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. In einer Operation wurden bis zu 50 *g* Orcin verarbeitet. Wir erhielten so, in schon oft beschriebener Art getrennt, aus 230 *g* Orcin 345 *g* eines bräunlich gefärbten, in Kali unlöslichen Öles und bloss 4·5 *g* phenolischen Productes, das nicht weiter untersucht wurde.

Nach oft wiederholter fractionirter Destillation unter 20 *mm* Druck wurden folgende Fractionen erhalten:

Zwischen	144—150° C.	110 *g*
„	150—155°	14 „
„	155—160°	15 „
„	160—165°	12 „
„	165—170°	43 „
„	170—175°	7 „
„	175—180°	126 „
	oberhalb 180°	15 „ .

Orcindiäthyläther.

Die Fraction 144—150° konnte nach ihrem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte als Orcindiäthyläther angesehen werden.

0·2951 *g* Substanz lieferten[1] 0·7949 *g* CO_2 und 0·2428 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6(OC_2H_5)_2$
C.....	73·41	73·33
H.....	9·13	8·88.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerthe änderten sich auch nicht, als wir diesen Antheil der fractionirten Destillation unter gewöhnlichem Drucke unterwarfen, wobei wir schliesslich 70 *g* zwischen 248—250° C. (uncorrigirt)[2] siedend erhielten.

0·2195 *g* Substanz lieferten 0·5914 *g* CO_2 und 0·1793 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

C ....73·47
H .... 9·18.

Nichtsdestoweniger war die Substanz keine reine Verbindung, denn sie enthielt bloss 45·7% Äthoxyl statt der theoretisch geforderten 50% und liess sich durch fractionirtes Ausfrieren in eine Anzahl von Antheilen zerlegen, deren erster nach mehrmaligem Schmelzen, partiellem Erstarrenlassen bei stufenweise steigenden Temperaturen und jedesmaliger Trennung von der flüssigbleibenden Mutterlauge schliesslich bei 16—16·5°C.[3] schmolz und diesen Schmelzpunkt nach fortgesetzten Reinigungsversuchen nicht mehr änderte. Der letzte Antheil erstarrte selbst bei —23° auch dann nicht, wenn ein Krystallfragment der festen

---

[1] Sämmtliche Verbrennungen, die in dieser Abhandlung vorkommen, wurden mit gekörntem Bleichromat im offenen Rohre ausgeführt.

[2] De Luynes und Lionet geben als Siedepunkt des Orcindiäthyläthers 240—250° C. an.

[3] Der Schmelzpunkt wurde durch Umrühren einer grösseren Menge in Verflüssigung begriffener Substanz mit einem controlirten Thermometer bestimmt. Bei Bestimmung desselben nach der herkömmlichen Art im Capillarröhrchen wurde er bei 18—18·5 gefunden.

Verbindung eingeworfen wurde. Dieses flüssig bleibende Öl und die Zwischenfractionen wurden vorläufig nicht näher untersucht. Die feste Substanz aber erwies sich als reiner Orcindiäthyläther, wie aus den nachfolgenden Analysen erhellt.

I. 0·384 *g* trockener Substanz lieferten 1·0346 *g* CO_2 und 0·3105 *g* H_2O.
II. 0·2165 *g* trockener Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung[1] 0·5598 *g* AgJ.
III. 0·1795 *g* trockener Substanz lieferten 0·4820 *g* CO_2 und 0·1445 *g* H_2O.
IV. 0·2250 *g* trockener Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·5833 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_7H_6(OC_2H_5)_2$
	I	II	III	IV	
C	73·47	—	73·26	—	73.33
H	8·98	—	8·94	—	8.88
OC_2H_5	—	49·52	—	49·63	50.00

Der Orcindiäthyläther, bisher nur in flüssigem und kaum reinem Zustande bekannt, bildet weisse Nädelchen, geschmolzen ein schwach gelblich gefärbtes Öl, besitzt einen schwachen aromatischen Geruch, ist vollkommen unlöslich in Wasser und wird von den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Sein corrigirter Siedepunkt lag bei einem auf 0° C. reducirten Drucke von 747·5 *mm* bei 250·9—251·9° C. (Correctur für herausragenden Faden 7·9°).

Zur besseren Charakterisirung des Orcindiäthyläthers haben wir den bisher unbekannten

Dibromorcindiäthyläther

dargestellt, indem wir zu einer kalten Auflösung des Äthers in der etwa 20fachen Menge Eisessig solange unter fortwährendem Schütteln Brom zutropfen liessen, bis bleibende Gelbfärbung einen Überschuss des Halogens anzeigte. Vorübergehend trat dabei eine schöne grüne Färbung ein, die gegen Ende der Operation durch die Farbe des Broms verdrängt wurde. Auf

[1] Mit Zuhilfenahme von Essigsäureanhydrid.

Zusatz von schwefeligsäurehältigem Wasser wurde eine weisse krystallinische Substanz gefällt, die durch Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol leicht bis zum constanten Schmelzpunkte gereinigt werden konnte. Sie erwies sich als der zweifach gebromte Orcindiäthyläther.

I. 0·3412 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0·4926 *g* CO_2 und 0·1382 *g* H_2O.

II. 0·195 *g* trockener Substanz lieferten bei der Brombestimmung nach der Kalkmethode 0·216 *g* AgBr.

III. 0·251 *g* trockener Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung (unter Anwendung von Essigsäureanhydrid) 0·3503 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_4Br_2(OC_2H_5)_2$
	I.	II.	III.	
C	39·37	—	—	39·05
H	4·49	—	—	4·14
Br	—	47·22	—	47·34
OC_2H_5	—	—	26·71	26·63.

Der Dibromorcindiäthyläther bildet weisse lange Nadeln, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich. Von Eisessig wird die Verbindung in der Kälte nur wenig gelöst. Sie scheidet sich daher bei ihrer oben beschriebenen Darstellung noch vor dem Zusatze von Wasser schon während des Bromirens zum grossen Theile aus. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 142 bis 144° C.

Bei der Einwirkung von Brom auf allerdings nicht vollkommen reinen Orcindiäthyläther entstand neben dem beschriebenen Dibromid noch eine geringe Menge einer zweiten krystallisirten bromhältigen Substanz und einer öligen Bromverbindung, welche beide vorläufig nicht untersucht wurden.

Fraction 165—170 (20 *mm*).

Diese Fraction stellte ein etwas dickliches gelbes Öl von schwachem aromatischen Geruche dar. Durch Einwirkung von Brom konnte aus diesem Producte keine krystallisirte Bromverbindung erhalten werden. Es war demnach frei von Orcindiäthyläther.

Obzwar seine Zusammensetzung genau der Formel eines vierfach äthylirten Orcins entsprach, muss es dem Äthoxylgehalte zufolge dennoch als ein Gemisch — wahrscheinlich von $C_7H_4(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$ und $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)$ — angesehen werden.

Die Anwesenheit des Äthyläthers des sec.-t. Triäthylorcins in diesem Gemische ist mit Rücksicht auf den geringen Unterschied in den Siedepunkten dieser Verbindung und der jetzt in Rede stehenden Fraction als fast gewiss anzunehmen. Eben diese geringe Siedepunktdifferenz lässt eine vollkommene Trennung des einen Tetrathylorcins von dem ihn begleitenden Isomeren durch fractionirte Destillation als unausführbar erscheinen. Vielleicht gelingt es uns später — vorläufig wurde in dieser Richtung bloss ein Vorversuch unternommen — die Existenz des Diäthyläthers des t. Diäthylorcins durch seine Überführung in das zugehörige Phenol exact nachzuweisen.

Für jetzt begnügen wir uns damit, die Ergebnisse der Analyse der Fraction 165—170° C. mitzutheilen.

I. 0·3290 *g* trockener Substanz lieferten 0·9185 *g* CO_2 und 0·3070 *g* H_2O.
II. 0·3107 *g* trockener Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung unter Anwendung von Essigsäureanhydrid 0·4926 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)$	$C_7H_4(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$
C	76·14	—	76·26	
H	10·36	—	10·16	
OC_2H_5	—	30·25	19·06	38·12.

Fraction 175—180° C.[1]: sec.-t. Triäthylorcinmonäthyläther.

Die äusseren Eigenschaften dieser Fraction glichen bis auf geringe Unterschiede im Geruche und in der Consistenz denen der vorhergehenden.

Nicht bloss die Analyse, sondern auch die Überführung in das Phenol $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OH)$, welches sich seinerseits genauer charakterisiren liess, machen es gewiss, dass hier eine einheit-

[1] bei 20 *mm*.

liche Verbindung der Formel $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)$ vorliegt. Die in der Einleitung mit Vorbehalt gegebene Structurformel derselben bedarf noch einer eingehenderen experimentellen Begründung, die wir uns für eine spätere Zeit vorbehalten.

Die Analyse führte zu nachfolgenden Werthen:

I. 0·3018 *g* trockener Substanz lieferten 0·8462 *g* CO_2 und 0·2788 *g* H_2O.
II. 0·3394 *g* trockener Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung unter Zuhilfenahme von Essigsäureanhydrid 0·3312 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)$
C	76·47	—	76·26
H	10·26	—	10·16
OC_2H_5	—	18·69	19·06.

Sec.-t. Triäthylorcin.

Behufs Überführung des bei 175—180° siedenden Teträthylorcins in sein zugehöriges Phenol wurde die Verbindung mit ihrem zehnfachen Gewichte Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·1 drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Dabei färbte sich das Öl tief dunkel. Es wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Der im Äther verbliebene kaliunlösliche Antheil, circa 50% der ursprünglich angewandten Verbindung betragend erwies sich zufolge seines Siedepunktes und Äthoxylgehaltes wesentlich als unverändertes Teträthylorcin. Der in die Lauge übergegangene Antheil des Reactionsproductes wurde dieser durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther entzogen und bis zum constanten Schmelzpunkte 142—144° C. aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. In diesem Zustande besass das Product die Zusammensetzung eines Triäthylorcins. Daneben entstand eine nicht unbeträchtliche Menge brauner harziger Substanzen, die einer Untersuchung unzugänglich schienen.

Ohne dass die Ausbeute an krystallisirtem Producte dadurch gesteigert wurde, nahm die Menge dieser Schmieren zu, wenn wir durch längeres Erhitzen mit Salzsäure die Zersetzung des Äthers weiter zu treiben versuchten, oder wenn wir das kaliunlösliche Product der dreistündigen Salzsäureeinwirkung nach der

NaOH enthielt, bis zur eben bemerkbaren bleibenden Rothfärbung versetzt. Hierzu wurden $4 \cdot 3\,cm^3 = 0 \cdot 0584\,g$ NaOH verbraucht, während für die Bildung von $C_7H_4(C_2H_5)_3O(ONa)$ 0·0604 *g* NaOH erforderlich gewesen wären. Der Endpunkt der Titration liess sich genügend scharf beobachten.

Das sec.-t. Triäthylorcin bildet farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, mässig löslich in Alkohol.

Sec.-t. Triäthylorcinmonacetat

entstand beim Erhitzen des Triäthylorcins mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat am Rückflusskühler. Bei Anwendung des reinen Phenols schied sich das Acetat nach Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser im Verlaufe einiger Stunden krystallinisch aus und konnte aus Petroläther, der es in der Hitze leicht löst und beim Erkalten wieder herausfallen lässt, in schönen farblosen Krystallen vom constanten Schmelzpunkte 71—73° C. gewonnen werden.

Wir sind Herrn Dr. R. Köchlin für die krystallographische Untersuchung der Verbindung zu grossem Danke verpflichtet. Er theilt uns über die Krystalle des Triäthylorcinacetat Folgendes mit:

„Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0 \cdot 6369 : 1 : ?$$
$$\beta = 60° \; 8' \; 37''.$$

Die Krystalle sind kurzsäulenförmig; auftretende Formen:

$$c = (001), \; l = (110), \; m = (120)$$

l : *l'* (über *a*) .... 57° 50′
l : *m* .... 18° 56′
c : *m* .... 64° 10′.“

Die Analysenergebnisse entsprachen der erwarteten Formel $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_3O)$:

0·3042 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten 0·8019 *g* CO_2 und 0·2432 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OOC_2H_3)$
C.........	71·86	72·00
H.........	8·88	8·80.

Die quantitative Verseifung, welcher wir das Acetat unterwarfen, sowie die Analyse des durch diesen Process regenerirten Triäthylorcins liess keinen Zweifel übrig, dass die Verbindung hierbei in das Phenol, aus dem sie entstanden und Essigsäure zerfällt. Sie ist somit ein Essigsäureester des Triäthylorcins und dieses ein einatomiges Phenol.

0·4246 *g* vacuumtrockenen Acetats wurden in Alkohol gelöst, 25 cm^3 einer Natronlauge vom Titre 0·01358 *g* NaOH hinzugefügt, eine halbe Stunde am Rückflusskühler erhitzt und nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit einer Salzsäurelösung zurücktitrirt, von der je ein Cubikcentimeter einem Cubikcentimeter der Lauge entsprach. Hierzu wurden 15·2 cm^3 HCl-Lösung verbraucht, so dass 9·8 cm^3 Lauge = 0·1331 *g* NaOH zur Verseifung des Acetats consumirt wurden.

Die Gleichung

$$C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_3O)+2\,NaOH = C_7H_4(C_2H_5)_3O(ONa)+C_2H_3O_2Na$$

fordert 0·1358 *g* NaOH.

Nach beendigter Titration wurde mit Wasser verdünnt, Salzsäure im Überschusse hinzugefügt und mit Äther ausgeschüttelt. Dieser hinterliess nach der Destillation aus dem Wasserbade das Triäthylorcin vom Schmelzpunkte 192—193° C., von dem wir ausgegangen waren. Dasselbe wurde einmal aus Alkohol umkrystallisirt, wobei es den Schmelzpunkt nicht änderte, und verbrannt.

0·2877 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0·7899 *g* CO_2 und 0·2502 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4(C_2H_5)_2O(OH)$
C	74·88	75·00
H	9·66	9·61.

XVIII. SITZUNG VOM 17. JULI 1890.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. G. Tschermak übergibt eine Arbeit aus dem mineralogisch-geologischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz, unter dem Titel: „Rumpfit, ein neues Mineral“, von Herrn Georg Firtsch.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann übersendet folgende im physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Arbeiten:

1. Über die Untersuchung elektrischer Schwingungen mit Thermoelementen,“ von Dr. Ignaz Klemenčič.
2. Über das Leitungsvermögen von Salzdämpfen in der Bunsenflamme,“ von Svante Arrhenius.

Das w. M. Herr Prof. L. v. Barth übersendet folgende drei Arbeiten aus seinem Laboratorium:

1. „Über das Orthodibrombenzol und Derivate desselben“, von Felix Schiff.
2. „Zur Kenntniss des Papaverolins“, von Karl Krauss.
3. „Über das Verhalten der Phenole und Oxysäuren gegen die Hydrosulfite der Alkalien“, von Dr. Fritz Fuchs.

Ferner übersendet Herr Hofrath v. Barth eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Reichenberg: „Über die Verbindungen des Phtalimids und Phenolen“, von Dr. Oscar Ostersetzer.

Das c. M. Herr Prof. F. Lippich in Prag übersendet eine Abhandlung: „Zur Theorie der Halbschatten-Polarimeter".

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Einige Sätze über Determinanten höheren Ranges".

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: „Über die Darstellung von Glycocoll und über einige seiner Derivate," von Prof. Dr. J. Mauthner und Dr. W. Suida.

Herr Johannes Unterweger in Judenburg übersendet eine Abhandlung: „Über die kleinen Perioden der Sonnenflecken und ihre Beziehung zu einigen periodischen Erscheinungen der Erde."

Herr Dr. Bohuslav Brauner, Privatdocent an der k. k. böhmischen Universität in Prag, übersendet eine vorläufige Mittheilung: „Volumetrische Bestimmung des Tellurs".

Herr Prof. Dr. Zd. H. Skraup in Graz übersendet folgende drei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Graz.

1. „Zur Substitution aromatischer Kohlenwasserstoffe" von Dr. O. Srpek.
2. „Beitrag zur Kenntniss der Zinnverbindungen", von Dr. G. Neumann.
3. „Über das Glykosamin", von Dr. G. Pum.

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität von Herrn Wladyslaw Ritter v. Dutczyński, k. k. Baurath a. D. in Wien, vor, mit der Inhaltsangabe: „Wesentliche Neuerungen, welche bei dem vom Einsender erfundenen, mit mechanischer Kraft zu betreibenden, lenkbaren Luftschiff projectirt sind und bisher bei anderen bekannt gewordenen Luftschiffconstructionen noch nicht in Anwendung gebracht wurden".

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Zur Kenntniss einiger vom Isobutyraldehyd derivirender zweiwerthiger Alkohole", von E. Swoboda und W. Fossek.
2. „Über Einwirkung von Blausäure auf Methyläthylacroleïn", von G. Johanny.

Ferner überreicht Herr Prof. Lieben eine Mittheilung des Prof. Dr. Zd. H. Skraup in Graz: „Über den Übergang der Maleïnsäure in Fumarsäure."[1]

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine im physikalisch-chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit, betitelt: „Zur Chemie des Accumulators," von Mathias Cantor in Wien.

Herr Dr. I. Herzig überreicht eine in Gemeinschaft mit Dr. S. Zeisel ausgeführte Arbeit unter dem Titel:

„Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. (VII. Mittheilung.) Die Äthylirung des Diresorcins."

Ferner überreicht Herr Dr. I. Herzig eine von ihm in Gemeinschaft mit Dr. S. Zeisel verfasste Notiz unter dem Titel: „Erkennung des Diresorcins namentlich im synthetischen Phloroglucin."

Über das Ortho-Dibrombenzol und Derivate desselben

von

Felix Schiff.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

Die grosse Wichtigkeit der ortho-substituirten aromatischen Verbindungen für viele Synthesen und der sehr fühlbare Mangel einer bequemen Darstellungsweise des Ortho-Dibrombenzols haben mich veranlasst, dieser Frage näherzutreten und gleichzeitig einige der durch diesen Mangel verursachten Lücken in dem benachbarten Literaturgebiete zu beseitigen.

Bisher sind zur Darstellung des Ortho-Dibrombenzols zwei Verfahren bekannt: Nach dem älteren von Riese[1] eingeführten wird Benzol längere Zeit mit einem Bromüberschuss gekocht und die entstandenen Isomeren durch Krystallisation getrennt; nach dem anderen, von Körner[2] herrührenden Verfahren wird Ortho-Nitroanilin, welches, aus Acetanilid durch Nitriren und Verseifen mit Kalilauge darstellbar, zuerst diazotirt, das Perbromid dargestellt, dieses mit absolutem Alkohol zerlegt, aus dem entstandenen Nitrobrombenzol das entsprechende Bromanilin und daraus nach abermaliger Diazotirung und Zerlegung des Perbromides mit Natriumcarbonat das Ortho-Dibrombenzol gewonnen. Beide Methoden haben vor Allem den Nachtheil, dass sowohl beim Bromiren des Benzols als beim Nitriren des Acetanilids in Hauptmenge die entsprechenden Para- und nur in geringer Menge die Orthoverbindungen entstehen. Neben der

---

[1] Ann. d. Chemie u. Pharm., 164, S. 176.

[2] Jahresberichte der Chemie, 1875, S. 303.

schlechten Ausbeute liegt ein zweiter bedeutender Nachtheil in der Schwierigkeit, die niedrig schmelzende Ortho- vollkommen von Paraverbindung zu befreien; diese Schwierigkeit ist, wie ich später zeigen werde, bei dem nach Riese dargestellten Producte niemals überwunden worden. Das vermeintlich reine Ortho-Dibrombenzol war stets ein Gemenge der beiden Isomeren. Körner dagegen hat zwar unter Einhaltung bestimmter[1] Cautelen ein reines Ortho-Nitroacetanilid und daraus ein reines Ortho-Dibrombenzol erhalten, doch wird zur Darstellung in grösserem Masse seine Methode kaum Anwendung finden, da höchstens 15% des angewandten Acetanilids an Ortho-Nitroacetanilid erhältlich sind und dieses erst durch die lange Reihe der erwähnten Operationen in die gewünschte Verbindung überführt werden kann; und in der That wurde auch von anderen Forschern immer mit dem leichter darstellbaren Riese'schen Präparate gearbeitet.

Aus diesen Gründen habe ich den Umweg eingeschlagen, zuerst im Monobrombenzol die Parastelle zu besetzen, dadurch den Eintritt des zweiten Bromatoms an diese Stelle zu verhindern und diese Paraverbindung dann so zu bromiren, dass die beiden Brom einander benachbart sind. Letzteres hatte von vornherein grosse Aussicht auf Erfolg, da zu einem im Molekül vorhandenen Bromatom ein zweites meistens in Para- und in Ortho-, nur selten in Metastellung eintritt, und für den vorliegenden Fall konnte diese Wahrscheinlichkeit durch richtige Wahl des in Para befindlichen Substituenten bedeutend erhöht werden. Führt man nämlich als solchen die Nitro- (oder Sulfo-) Gruppe ein, welche bekanntlich in ihre Metastellung die neu eintretenden Substituenten zu bringen sucht, so wirken Brom und Nitro (respective Sulfo) im gleichen Sinne orientirend auf das zweite Bromatom ein, das also durch doppelten Einfluss in die Orthostellung zum anderen getrieben wird. Für die Einführung speciell der Nitrogruppe spricht sehr die dadurch gesteigerte Reactionsfähigkeit des Broms, was mir besonders erwünscht war, da ich die hier dargestellten Verbindungen für synthetische Versuche möglichst geeignet machen

---

[1] Jahresber. d. Chemie, 1875, S. 345.

wollte. Es soll nun gezeigt werden, dass sich obige Voraussetzungen vollkommen bestätigt haben.

Die Darstellung des **p-Nitrobrombenzols** habe ich nach den darüber vorliegenden Angaben ausgeführt, indem ich Brombenzol allmälig in die 6- bis 7fache Menge in Eis möglichst gut gekühlter Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·53 eingoss, worauf das Ganze erstarrte, das nun in Wasser gegossen, abgesaugt, gewaschen und getrocknet wurde. Man erhält so ganz ohne Verlust die theoretische Menge an rohem Nitroproducte, welches, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, die schwer lösliche Paraverbindung vom Schmelzpunkte 126—127° sofort vollkommen rein liefert, während aus der alkoholischen Mutterlauge die Orthoverbindung erst nach wiederholtem, sehr lange fortgesetztem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 41° erreichte. Dies zusammengehalten mit dem Umstande, dass die Ausbeute an Paraverbindung circa 80%, die an Orthoverbindung circa 20% beträgt, zeigt am deutlichsten, um wie viel mehr jene Verbindung zur Darstellung eines *o*-Dibrombenzols geeigneter ist, als diese, dass es also unzweckmässig wäre, den Körner'schen Weg etwa dadurch abzukürzen, dass man statt des Ortho-Nitroanilins das Ortho-Nitrobrombenzol als Ausgangsmaterial wählt.

Die Bromirung des *p*-Nitrobrombenzols habe ich auf verschiedene Weise versucht, anfangs mit negativem Resultate; weder bei gewöhnlicher, noch bei Siedetemperatur des Broms wirkt dasselbe auf die in Eisessig oder Äther gelöste Substanz, weder wochenlanges Erhitzen, noch Zusatz von Jod führten zu einem Erfolge. Das Brom unter Druck einwirken zu lassen, war nicht rathsam, da die NO_2-Gruppe dabei leicht durch den gebildeten HBr reducirt werden konnte. Dagegen erwies sich die von Scheufelen[1] in die Wissenschaft eingeführte Methode des Bromirens im geschlossenen Rohre bei Gegenwart von Eisenchlorid auch hier als vorzüglich. Genau nach Scheufelen's Angabe wurde das Brom getrocknet und mittelst Bürette in theoretischer Menge nebst der zur vollständigen Umsetzung in Eisen-

---

[1] Ann. d. Chemie, 231, S. 152.

bromid nöthigen Menge sublimirten Eisenchlorids hinzugefügt. Statt letzteres zu wägen, wobei es immer Feuchtigkeit anzieht, benützte ich mit Vortheil eine bürettenartige Vorrichtung: Ich liess das Eisenchlorid aus dem mit durchbohrtem Pfropfen geschlossenen Präparatenglase in eine mit zwei Marken getheilte Glasröhre fallen, welche durch einen mit Quetschhahn verschliessbaren Schlauch mit einem bis zum Boden der Einschmelzröhren reichenden Glasrohr verbunden war; durch Öffnen des Hahnes, Ablassen des Chlorids von einer Marke zur anderen kann man unter Ausschluss der Feuchtigkeit in kürzester Zeit eine grosse Anzahl von Röhren füllen. Nach mehreren Vorversuchen bei verschiedener Temperatur und Dauer der Einwirkung habe ich als günstigste Bedingungen die folgenden gefunden: Die Röhren wurden mit 20 *g* Substanz, der entsprechenden Menge Brom und Eisenchlorid beschickt, und auf 85—90° während 50 Stunden erhitzt, nach welcher Zeit weiteres Erhitzen keinen Druck mehr im Rohre erzeugt.

Die Verarbeitung des Reactionsproductes geschah in folgender Weise: Der rothbraune zähflüssige Röhreninhalt, der noch schwach nach Brom riecht, wurde in Wasser gegossen und bis zum Verschwinden der Eisenreaction gewaschen, wobei er bald erstarrt. Das Waschwasser habe ich nach Zusatz von Kalilauge theils durch Destillation mit Wasserdampf, theils durch Ausschütteln mit Äther auf Aniline geprüft, jedoch mit negativem Resultate. Die gewaschene Masse wurde in heissem, 90%-igem Alkohol gelöst, aus welchem sich beim Erkalten weisse Blättchen, zuweilen Nadeln vom Schmelzpunkte 58—59° abscheiden; man erhält dabei von dieser Verbindung sogleich circa 50% der theoretischen Menge des zu erwartenden Dibrom-Nitrobenzols. Aus der alkoholischen Mutterlauge fallen weitere Fractionen als braunes Öl aus, das sehr schwer zum Erstarren zu bringen ist, weshalb es am besten nach Abdestilliren des Alkohols und Trocknen mit Chlorcalcium im Vacuum destillirt und das hellgelb übergehende, nun leicht erstarrende Öl wieder aus Alkohol umkrystallisirt wird. Auf diese Weise werden neben Spuren unveränderter Substanz im Ganzen circa 90% der theoretischen Menge der neuen Verbindung gewonnen. Dieselbe erwies sich bei der Analyse als ein **Dibrom-Nitrobenzol:**

I. 0·3388 g gaben 0·3228 g Kohlensäure und 0·0392 g Wasser.
II. 0·2065 g lieferten mit Kalk 0·2783 g Bromsilber.

	Berechnet für $C_6H_3Br_2NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	25·67	25·97	—
H	1·07	1·28	—
Br	56·84	—	57·22
N	4·99	—	—
O	11·41	—	—

Diese Substanz ist vollkommen identisch mit dem von Körner[1] durch Nitriren seines *o*-Dibrombenzols erhaltenen Nitroproducte vom Schmelzpunkte 58·6°. Auch meine Verbindung schmilzt bei 58—59°, krystallisirt bald in Nadeln, bald in Prismen oder Blättchen, ist in Alkohol und in Eisessig leicht löslich, lässt sich sublimiren und ist mit Wasserdämpfen flüchtig; die Farbe ist aber nicht grünlichgelb, sondern weiss, mit schwachem Stiche ins Gelbliche. Da aus dem *p*-Nitrobrombenzol auch die Entstehung des bei 61°, also nur um 3° höher schmelzenden *m*-Dibrom-Nitrobenzols möglich wäre, so habe ich, um die Identität der vorliegenden mit der von Körner dargestellten Verbindung ausser Frage zu setzen, nach seiner Vorschrift[2] alkoholisches Ammoniak mehrere Tage bei 190° einwirken lassen und nach Umkrystallisiren des Röhreninhaltes aus heissem Wasser hellgelbe, leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 104° erhalten, während das Meta-Dibrom-Nitrobenzol ein bei 151° schmelzendes, schwer lösliches Brom-Nitroanilin liefern müsste. In einem zweiten Versuche wurden die für die Darstellung dieser letzteren Verbindung von Körner angegebenen Bedingungen[3] (12- bis 15stündiges Erhitzen auf 155—160°) genau eingehalten, nie aber das bei 151° schmelzende Product erhalten, wodurch bewiesen ist, dass vorliegendes Dibrom-Nitrobenzol kein Gemenge von Ortho- und Meta-, sondern nur Orthoverbindung ist und dass jene Gesetzmässigkeit, welche die Stellung der

[1] Jahresber. d. Chemie, 1875, S. 305.
[2] l. c., S. 350.
[3] l. c., S. 348.

Substituenten zu einander beeinflusst, hier eine schöne Bestätigung findet.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure habe ich einen kleinen Theil des Dibrom-Nitrobenzols in das ebenfalls schon von Körner erhaltene Dibromanilin verwandelt und bin durch Behandeln desselben mit Äthylnitrit zum **Ortho-Dibrombenzol** gelangt. Dasselbe ist ebenso wie das nach Riese oder das nach Körner dargestellte eine stark lichtbrechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 224° und zeigt auch das vom Meta-Dibrombenzol verschiedene Verhalten,[1] indem es sich in kalter rauchender Salpetersäure unter Erwärmen löst und dann auf Wasserzusatz ein anfangs öliges Nitroproduct liefert. Dagegen erstarrt mein *o*-Dibrombenzol in einer Kältemischung von Chlorcalcium und Schnee schon bei —5° und schmilzt dann bei —1°. Riese, wie V. Meyer und Stüber[1] haben beobachtet, dass das Ortho-Dibrombenzol erst bei —25° und auch dann erst nach Berührung mit einem Glasstabe erstarre, während V. Meyer und Wurster[2] später fanden, dass die Verbindung, welche sie durch sehr häufiges Ausfrieren und Absaugen von Para-Dibrombenzol befreit glaubten, nicht mehr zum Erstarren zu bringen sei, ohne dadurch die Frage entschieden zu haben, ob Riese ein unreines Präparat hatte oder dieses Nichterstarren Folge von Unreinheit sei. Dem gegenüber muss hier bemerkt werden, dass ein nach dieser letzteren Methode angeblich ganz von Paraverbindung befreites, wasserhelles, bei 224° siedendes Präparat nach dreijährigem Stehen im hiesigen Laboratorium noch sehr bedeutende Mengen an fester Substanz absetzte; die vollständige Trennung der beiden Isomeren scheint also kaum möglich, jedenfalls waren sämmtliche Präparate, welche die genannten Forscher in Händen hatten, nicht rein. Dagegen ist das von mir dargestellte *o*-Dibrombenzol a priori frei von Para- und, wie oben nachgewiesen, auch frei von Metaverbindung, und zeigt diese grössere Reinheit auch thatsächlich durch den um 20° höheren Erstarrungspunkt.

Dieser Beweis ist demnach ganz unabhängig davon, ob Körner's Ortho-Dibrombenzol rein oder unrein gewesen, sondern setzt, da nur die Abwesenheit der Metaverbindung nachzu-

---

1 Ann. d. Chemie u. Pharm., 165, S. 178, 169.

2 Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 6, S. 1492; 7, S. 1561.

weisen war, bloss die Reinheit des Meta-Dibrombenzols voraus, mit welchem Körner gearbeitet und welches in seinen Eigenschaften mit dem von anderen Forschern erhaltenen vollkommen übereinstimmt. Die früher besprochene Identität des von Körner und des von mir dargestellten Ortho-Dibrom-Nitrobenzols war also für die Reinheit meines Ortho-Dibrombenzols weder erforderlich, noch beweisend, wohl aber kann umgekehrt aus letzterer geschlossen werden, dass auch Körner's Ortho-Dibrom-Nitrobenzol rein war. Dies wird nun in auffallendster Weise dadurch bestätigt, dass auch Körner's aus Nitroanilin dargestelltes Ortho-Dibrombenzol bei $-6°$ erstarrte, womit die von V. Meyer[1] in Frage gestellte Reinheit des Körner'schen Präparates vollkommen erwiesen ist. Die Nachtheile der Darstellungsweise desselben habe ich bereits früher erwähnt.

Im Anschlusse hieran sei nebenbei erwähnt, dass das **Meta-Dibrombenzol** in einer Kältemischung von Kohlensäure und Äther erstarrt und dann bei $+1$ bis $+2°$ schmilzt.

Da das Dibrom-Nitrobenzol bei mehreren damit begonnenen synthetischen Versuchen noch nicht die gehoffte Reactionsfähigkeit zeigte, so habe ich eine zweite Nitrogruppe in die Verbindung eingeführt. Ich bin dadurch zu **Ortho-Dibrom-Dinitrobenzolen** gelangt, über welche eine kurze Abhandlung Austen's[2] besteht, der durch Nitriren des *o*-Dibrombenzols drei Dinitroverbindungen erhielt, von denen er nur zwei, und auch diese ohne Angabe der Constitution und ohne Beleganalysen mit wenigen Worten beschreibt. Da sein Ausgangsmaterial das Riese'sche Präparat war und daher, wie aus dem Vorhergehenden folgt, ein Gemenge von *o*- und *p*-Dibrombenzol gewesen sein muss, so ist es nicht zu verwundern, dass ich zu anderen Verbindungen gelangte; vor Allem habe ich das in Eisessig schwer lösliche, bei 158° schmelzende Product nicht erhalten, es ist somit ungemein wahrscheinlich, dass dasselbe identisch ist mit dem von Austen an anderer Stelle[3] beschriebenen Para-Dibrom-Dinitrobenzol vom Schmelz-

---

[1] l. c.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 8, S. 1182.

[3] Ebendaselbst 9, S. 622.

punkte 159°, also nur von der Unreinheit des Ortho-Dibrombenzols herrührt.

Das Nitriren des Dibrom-Nitrobenzols habe ich in folgender Weise ausgeführt: Die Substanz wurde in der zehnfachen Menge concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1·53) gelöst, mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure versetzt und 12^h am Wasserbade erwärmt. Beim Eingiessen des Säuregemisches in viel Wasser fällt ein gelbliches Öl, das nach längerem Stehen erstarrt; es wurde abfiltrirt und zur vollständigen Entfernung eingeschlossener Säure nochmals unter Wasser geschmolzen. Abgepresst und getrocknet stellt es eine gelblich weisse Masse dar, mit intensivem scharfen Geruche. In heissem Eisessig gelöst, fällt beim Erkalten ein Krystallbrei weisser Nadeln aus, welche von der Mutterlauge abgesaugt wurden und nach Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 114—115° schmolzen. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab die Formel eines Dinitro-Dibrombenzols:

0·3625 *g* gaben 0·2940 *g* Kohlensäure und 0·0207 *g* Wasser.
0·4135 *g* lieferten nach Dumas 30·8 cm^3 Stickstoff bei 22° und 757·6 *mm* Barom.
0·4125 *g* gaben mit Kalk geglüht 0·4817 *g* Bromsilber.

	Berechnet für $C_6H_2Br_2N_2O'_4$	Gefunden I.	II.	III.
C.....	22·12	22·12	—	—
H	0·61	0·63	—	—
Br	8·60	—	8·47	—
N	48·99	—	—	49·57
O.....	19·67	—	—	—

Diese Verbindung, welche ich inzwischen als α-Dinitro-Dibrombenzol bezeichne, ist in Wasser, auch kochendem, unlöslich, schwer löslich in Petroleumäther, kaltem Eisessig und Alkohol, leichter in heissem Eisessig und Alkohol, ebenso in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform; in Salpetersäure ist sie löslich und wird durch Wasserzusatz vollständig ausgefällt. Sie krystallisirt aus Eisessig in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen, die denen der β-Verbindung ungemein ähnlich sind,

zur Messung aber nicht geeignet waren; aus Schwefelkohlenstoff je nach der Concentration in weissen decimeterlangen Nadeln oder in dünnen Blättchen, aus Petroleumäther in feinen seidenglänzenden Nadeln. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und lässt sich leicht sublimiren.

Körner[1] hat aus dem Meta-Dibrombenzol ein bei 117° schmelzendes Dinitroproduct erhalten; die Dinitroverbindungen des Ortho- und des Meta-Dibrombenzols differiren also im Schmelzpunkte um nur 3°, ganz ebenso wie die Mono-Nitroverbindungen vom Schmelzpunkte 58°, respective 61°.

Aus der Eisessig-Mutterlauge dieser α-Verbindung krystallisirt nach weiterem Concentriren eine Fraction, die zwischen 50° und 60°, nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 71° schmilzt und aus kleinen weissen Nadeln besteht. Die Stickstoffbestimmung ergab auch für diese Verbindung die Formel eines Dinitro-Dibrombenzols.

0·5515 *g* im Vacuum getrocknet gaben 40·5 *cm*³ Stickstoff bei 19·5° und 753 *mm* Barom.

	Berechnet für $C_6H_2Br_2N_2O_4$	Gefunden
N........	8·60	8·34

Dieses β-Dinitro-Dibrombenzol unterscheidet sich von der α-Verbindung ausser im Schmelzpunkte 71° durch die leichte Löslichkeit in Eisessig und Alkohol; ferner krystallisirt es aus Schwefelkohlenstoff nicht in langen Nadeln, sondern in kleinen rhombischen Tafeln, ähnlich wie aus Eisessig. Aus diesem letzteren Lösungsmittel habe ich sehr gut ausgebildete Krystalle erhalten.

Herr Prof. v. Lang, welchem ich an dieser Stelle meinen besten Dank hiefür ausspreche, hatte die Freundlichkeit, die Krystalle zu messen und mir hierüber Folgendes mitzutheilen:

„Krystallsystem rhombisch.

Elemente $a:b:c = 1:0·8541:0.5700$.

Beobachtete Formen: 010, 100, 001, 110, 101, 111.

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche 010.

[1] Jahresber. d. Chemie, 1875, S. 333.

Die Krystalle der α-Verbindung (Schmelzpunkt 114°) hatten ganz das gleiche Aussehen und die gleiche Farbe, doch eigneten sich dieselben ihrer abgerundeten Flächen wegen nicht zur Messung."

Um die Constitution dieser beiden Dibrom-Dinitrobenzole nachzuweisen, habe ich die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die α-Verbindung und das Verhalten beider Verbindungen gegen alkoholisches Ammoniak untersucht.

Die α-Dinitroverbindung wurde mit concentrirter Salzsäure übergossen, am Sandbade erwärmt und allmälig die doppelte Menge, als nach der Theorie zur Reduction der beiden Nitrogruppen erforderlich, an Zinn hinzugefügt. Bei der Reaction lassen sich deutlich zwei Phasen unterscheiden; anfangs schmilzt die Substanz zu einem hellgelben Öle, nach weiterem Erwärmen jedoch scheidet sie sich als fester grauer Körper ab und geht erst nach mehrstündigem Kochen in Lösung. Dieselbe wird anfangs röthlich, dann grünlichgelb, und beim Erkalten scheidet sich das Zinnchlorür-Doppelsalz in weissen glänzenden Flocken aus. Es wurde abgesaugt, in Wasser, worin es leicht löslich, aufgelöst und in überschüssiges dunkelgelbes Schwefelammonium eingegossen, wobei ein weisses krystallinisches Pulver niederfällt, welches abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst wurde. Mit so viel Wasser verdünnt, dass in der Wärme Alles gelöst bleibt, scheidet die Lösung beim Erkalten weisse Nadeln ab; dieselben schmelzen bei 137°, wurden abgesaugt, bei 100° getrocknet und analysirt. Die Analysen bestätigten die erwartete Formel eines **Dibrom-Phenylendiamins.**

0·3605 *g* gaben 0·3595 *g* Kohlensäure und 0·0755 *g* Wasser.
0·3687 *g* gaben 34 cm^3 Stickstoff bei 21° und 752 *mm* Barom.
0·2038 *g* gaben mit Kalk geglüht 0·2900 *g* Bromsilber.

	Berechnet für $C_6H_2Br_2N_2$	Gefunden I.	II.	III.
C	27·13	27·19	—	—
H	2·26	2·32	—	—
Br	10·55	—	10·38	—
N	60·06	—	—	60·40

Aus circa 20%igem Alkohol, ebenso aus Chloroform, krystallisirt die Base in rein weissen, silberglänzenden Nadeln, dieselben dienten als Analysenmaterial; aus 90% oder absolutem Alkohol dagegen fallen dünne Blättchen, mit einem Stiche ins Röthliche. Der Schmelzpunkt des rein weissen Präparates ist sehr scharf bei 137°, unter plötzlicher Zersetzung, Braunfärbung und Aufschäumen; je länger aber die Verbindung mit Alkohol in Berührung und je stärker derselbe ist, umso dunkler roth wird das Präparat, wobei der Schmelzpunkt merkwürdigerweise steigt, ohne noch bei 150° constant oder scharf zu werden. Diese Blättchen lassen sich wieder durch Krystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol in die weissen Nadeln verwandeln.

Die Base lässt sich nicht unverändert sublimiren, sondern zersetzt sich dabei unter Entwicklung violetter Dämpfe; in Wasser, auch kochendem, sowie in Petroleumäther ist sie unlöslich, in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol in der Wärme, in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigäther, Anilin leicht löslich.

In Salpetersäure löst sie sich mit dunkelrother, in Salzsäure mit blassrother Farbe.

Die salzsaure Lösung gibt mit Eisenchlorid rubinrothe Färbung und Niederschlag, mit Kaliumbichromat wird sie dunkelroth gefärbt, zeigt also die charakteristischen Farbenreactionen des Ortho-Phenylendiamins. Wie dieses gibt es auch mit anderen Metallsalzen Niederschläge: mit Quecksilberchlorid einen gelblichweissen, flockigen, in heissem Wasser löslichen, mit Silbernitrat einen weissen flockigen, leicht in Wasser löslichen Niederschlag, aus dessen wässeriger Lösung beim Erwärmen metallisches Silber abgeschieden wird.

In weiterer Analogie mit dem Ortho-Phenylendiamin sind auch bei dieser Base das Sulfat und Oxalat schwer löslich und fallen aus der salzsauren Lösung mit schwefelsaurem, respective oxalsaurem Ammoniak. Das Chlorhydrat, aus der ätherischen Lösung der Base durch Einleiten von Salzsäuregas dargestellt, ist ein blassrothes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver.

Um die in Rede stehende Verbindung unzweifelhaft als ein Dibrom-Ortho-Phenylendiamin zu charakterisiren, habe ich daraus in derselben Weise, wie Hinsberg[1] aus dem Ortho-Phenylen-

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 17, S. 323.

diamin eine Chinoxalinverbindung dargestellt. Eine alkoholische Lösung von 0·85 *g* Base wurde in eine heisse Eisessiglösung von 0·67 *g* (der theoretischen Menge) Phenanthrenchinon eingegossen. Sogleich fallen hellgelbe Flocken, welche abgesaugt, gewaschen, getrocknet und in heissem Chloroform gelöst wurden. Beim Erkalten krystallisiren schwefelgelbe feine Nadeln, die bei 286° schmelzen und bei 100° getrocknet zur Analyse dienten. Dieselbe führt zur erwarteten Formel eines Diphenylen-Dibromchinoxalins, respective Dibrom-Phenanthracins.[1]

0·1738 *g* gaben 0·3460 *g* Kohlensäure und 0·0390 *g* Wasser.

	Berechnet für $C_{20}H_{10}Br_2N_2$	Gefunden
C.......	54·86	54·29
H.......	2·29	2·49

Die Verbindung lässt sich unzersetzt sublimiren, ist in Wasser, Eisessig, Petroleumäther unlöslich, in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol schwer löslich. Sie gibt die charakteristische Azinreaction, indem mit concentrirter Schwefelsäure dunkelviolette Lösung und dann auf Wasserzusatz gelbe flockige Fällung eintritt; von Salpetersäure wird sie dunkelgefärbt; durch Salzsäure wird sie nicht verändert, im Gegensatze zu der aus *o*-Phenylendiamin, aber in Analogie mit der aus Monobrom-*o*-Phenylendiamin[2] dargestellten Chinoxalinverbindung.

Durch all' dieses ist die bei 138° schmelzende Verbindung mit Sicherheit als ein Dibrom-Ortho-Phenylendiamin gekennzeichnet.

Wie früher erwähnt, hat Körner aus Meta-Dibrombenzol eine bei 117° schmelzende Dinitroverbindung dargestellt; es war daher von Interesse, mein bei 114—115° schmelzendes Ortho-Dibrom-Dinitrobenzol von jenem scharf zu unterscheiden. Da Körner durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak aus seiner Verbindung ein bei 178° schmelzendes (nicht analysirtes)

[1] Im Sinne der von Hinsberg, Annalen 237, S. 330, eingeführten Nomenclatur.

[2] Hinsberg, Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 18, S. 1228.

Product erhielt, so habe ich nach dieser Richtung meine Verbindung untersucht.

Dieselbe färbt sich, mit alkoholischem Ammoniak übergossen, gelb und löst sich in der Kälte langsam, beim Kochen sogleich zu einer dunkelgelben Flüssigkeit; auf diese Weise werden aber, selbst bei Anwendung eines grossen Überschusses von alkoholischem Ammoniak nur circa 60% in die unten beschriebene Verbindung verwandelt. Diese Umwandlung ist dagegen eine vollständige, wenn die Reaction im geschlossenen Rohre durch zweistündiges Erhitzen auf 110—120° vorgenommen wird. Der Röhreninhalt, nach dem Erkalten aus orangegelben dicken Nadeln und einer dunkelrothen Flüssigkeit bestehend, wird ausgegossen und die Krystalle von der Mutterlauge abgesaugt. Letztere wurde mit Schwefelkohlenstoff und Chlorwasser, sowie mit Silbernitrat auf etwa vorhandenes Bromammonium geprüft, jedoch mit negativem Resultate; die Reaction kann daher nicht in der Substitution von Brom durch die Amidogruppe bestanden haben.

Die abgesaugten Krystalle, nochmals aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt, stellen orangegelbe Nadeln dar, welche bei 204—205° schmelzen, also von Körner's oben erwähnter Verbindung verschieden sind und sich bei der Analyse als ein **Dibrom-Nitroanilin** erwiesen.

0·3408 *g* gaben 0·3010 *g* Kohlensäure und 0·0510 *g* Wasser.
0·2733 *g* lieferten 22·7 cm^3 Stickstoff bei 24° und 753 *mm* Barom.

	Berechnet für $C_6H_4Br_2N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	24·37	24·09	—
H	1·36	1·66	—
N	9·47	—	9·22
Br	53·96	—	—
O	10·83	—	—

Diese Verbindung ist in Wasser, auch kochendem, nur sehr schwer, in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich leicht, in concentrirter Salpetersäure erst beim Erwärmen, in concentrirter Salzsäure auch beim Erwärmen nur sehr wenig und wird aus diesen

Lösungen durch Wasser wieder unverändert ausgefällt, besitzt also keinen basischen Charakter. Beim Kochen mit Kalilauge findet keine Ammoniakentwicklung statt.

Sie lässt sich leicht sublimiren und verbreitet beim Erwärmen einen intensiven Geruch, der deutlich an den des Bienenwachses erinnert.

Diese leichte Reductionsfähigkeit der einen der beiden Nitrogruppen durch alkoholisches Ammoniak ist, wie Laubenheimer[1] gezeigt hat, charakteristisch für Ortho-Dinitroverbindungen. Hiedurch finden also die beim Dibrom-Phenylendiamin erbrachten Beweise für das Vorhandensein eines Ortho-Phenylendiamins eine weitere Bestätigung, indem durch die Reaction mit alkoholischem Ammoniak nachgewiesen ist, dass das Dibrom-Dinitrobenzol (Schmelzpunkt 114—115°) ein Ortho-Dinitrobenzol ist.

Solcher Ortho-Dibrom-Ortho-Dinitrobenzole, respective Phenylendiamine sind aus dem Dibrom-Nitrobenzol vom Schmelzpunkte 58° (1:2:4) zwei möglich: nämlich Br : Br : NO_2 : NO_2 entweder 1 : 2 : 3 : 4 oder 1 : 2 : 4 : 5; daraus können dann im Ganzen drei Dibrom-Nitroaniline entstehen, nämlich Br : Br : NO_2 : NH_2 entweder 1:2:3:4 oder 1:2:4:3 oder 1:2:4:5 (welches identisch mit 1 : 2 : 5 : 4).

Führt nun die Elimination der Amidogruppe aus dem Dibrom-Nitroanilin zu einem neuen *o*-Dibrom-Nitrobenzol, so ist die erstgenannte Stellung 1 : 2 : 3 : 4 bewiesen; gelangt man aber wieder zu dem ursprünglichen, so sind die beiden anderen Fälle möglich.

Die Elimination der Amidogruppe habe ich mit Äthylnitrit in folgender Weise ausgeführt:

Absoluter Alkohol, in Eis gekühlt, wurde mit salpetriger Säure (aus Salpetersäure und arseniger Säure) gesättigt und das Dibrom-Nitroanilin eingetragen, wobei die Flüssigkeit roth gefärbt wird und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade Lösung eintritt. Erst nachdem das überschüssige Äthylnitrit entwichen, tritt unter heftigem Aufschäumen lebhafte Gasentwicklung ein,

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 11, 1155.

die Flüssigkeit verdampft zum grössten Theile und ein hellgelbes Öl scheidet sich ab. Mit Wasserdampf destillirt, geht eine leicht erstarrende weisse Substanz über, die, nachdem sie abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol einmal umkrystallisirt worden, je nach der Concentration desselben in weissen Nadeln oder Blättchen ausfällt, bei 58° schmilzt und mit alkoholischem Ammoniak auf 180° mehrere Tage erhitzt, wieder das bei 104° schmelzende hellgelbe Brom-Nitroanilin liefert.

Es liegt demnach wieder das ursprüngliche Dibrom-Nitrobenzol vor, d. h. bei der Reduction des aus demselben dargestellten Dibrom-Dinitrobenzols mit alkoholischem Ammoniak ist die in Orthostellung neu eingetretene Nitrogruppe amidirt worden.

Die früher genannten zwei möglichen Fälle für das beschriebene Dibrom-Nitroanilin sind also:

NO_2 / NH_2 / I / Br / Br oder NO_2 / NH_2 / II / Br / Br

Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln habe ich folgenden Weg eingeschlagen: Das dieser Verbindung zu Grunde liegende, mehrfach erwähnte Dibrom-Nitrobenzol wurde reducirt und dies Dibromanilin nitrirt, wobei wieder zwei Dibrom-Ortho-Nitroaniline entstehen können, nämlich:

NH_2 / NO_2 / 1 / Br / Br oder NH_2 / NO_2 / 2 / Br / Br

Durch Vergleichung eines auf diese Weise erhaltenen mit dem früher beschriebenen Dibrom-Nitroanilin lässt sich die gesuchte Constitution bestimmen; je nachdem dieselbe der Formel I oder II entspricht und die andere damit verglichene Verbindung die Form 1 oder 2 besitzt, werden vier verschiedene Combinationsfälle eintreten. Dieselben lassen sich in folgendes Schema bringen:

Erhält man bei der zweiten Darstellung ein Dibrom-Nitroanilin, welches mit dem in Frage stehenden:

A) identisch ist, so liegt die Combination 1 mit I vor, die gesuchte Constitution ist demnach I;

B) verschieden ist und bei der Reduction ein Ortho-Phenylendiamin liefert, das mit dem früher beschriebenen:

a) identisch ist, so folgt daraus die Combinatian von 2 mit II, also die Constitutionsformel II;

b) verschieden ist, so sind die Combinationen 1 mit II und 2 mit I möglich, zwischen welchen folgendermassen entschieden wird: Gibt das Dibrom-Nitroanilin der zweiten Darstellung mit Äthylnitrit:

α) das ursprüngliche Dibrom-Nitrobenzol, so liegt Combination 1 mit II vor, mithin die Constitution II;

β) ein anderes Dibrom-Nitrobenzol, dann folgt die Combination 2 mit I, demnach die Constitution I.

Dieses Verfahren musste also für alle möglichen Fälle Aufschluss geben, es wäre denn, dass sich bei der zweiten Darstellung weder 1 noch 2 gebildet, sondern ausschliesslich das Dibrom-Meta-Nitroanilin.

Der sub *A)* genannte Fall ist a priori der wahrscheinlichste; denn die zweite in Dibrom-Nitrobenzol eintretende Nitrogruppe findet die Parastellung zu dem einen Bromatom noch frei, wird sich daher nach analogen Fällen mit Vorliebe an diesen Platz begeben, welcher in Bezug auf das zweite Bromatom gleichwerthig ist mit der anderen, der ersten Nitrogruppe benachbarten Stellung.

Demnach habe ich zuerst das Dibrom-Anilin dargestellt, welches bereits Körner ebenfalls durch Reduction der Nitroverbindung erhalten hat. Dieselbe wurde mit Zinn und Salzsäure behandelt, das Zinnchlorid-Doppelsalz mit concentrirter Salzsäure gefällt, abgesaugt, in Wasser gelöst und mit überschüssigem Schwefelammonium zerlegt; der weisse krystallinische Niederschlag, aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt, gibt weisse silberglänzende Blättchen, die bei 80° schmelzen und auch in verdünnten Mineralsäuren löslich sind. Es ist somit identisch mit Körner's *o*-Dibrom-Anilin, dessen basische Eigenschaften zum

Unterschiede von der Metaverbindung (Schmelzpunkt 79°) er hervorhebt. Zur weiteren Charakteristik der Verbindung sei erwähnt, dass sie in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich ist, schon am Wasserbade unverändert sublimirt, starken Silberglanz und einen dem des Naphtalins täuschend ähnlichen Geruch besitzt.

Dieses Dibrom-Anilin habe ich zuerst acetylirt, dann nitrirt und hierauf die Acetylgruppe verseift, und zwar in analoger Weise, wie Beilstein und Kurbatow[1] mit dem Dichlor-Anilin verfahren sind.

Die Base wurde in Eisessig gelöst und Acetylchlorid allmälig hinzugefügt, wobei heftige Reaction und Festwerden der ganzen Masse eintritt. Dieselbe verflüssigt sich erst wieder nach längerem Kochen am Rückflusskühler unter Anwendung eines grossen Überschusses von Eisessig und Acetylchlorid.

In Wasser gegossen scheidet sich ein dunkelgelbes Öl ab, das bald zu einer gelblichweissen Masse erstarrt und hierauf in mit Eis gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. 1·5) eingetragen wurde; hiebei tritt sofort Lösung und Dunkelfärbung der Salpetersäure ein. Mit Eiswasser fällt ein rothgelbes flockiges Nitroproduct, welches bei circa 225° schmilzt. Es wurde abgesaugt und durch Erwärmen mit Schwefelsäure am Wasserbade die Acetylgruppe verseift. Beim Eingiessen in Wasser fallen dunkelgelbe Flocken, die schon bei 100° schmelzen. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man orangegelbe Nadeln, die bei 202° schmelzen und deren Stickstoffbestimmung erwies, dass ein Dibrom-Nitroanilin vorlag:

0·3111 *g* lieferten 25·5 *cm*³ bei 22° und 744 *mm* Barom.

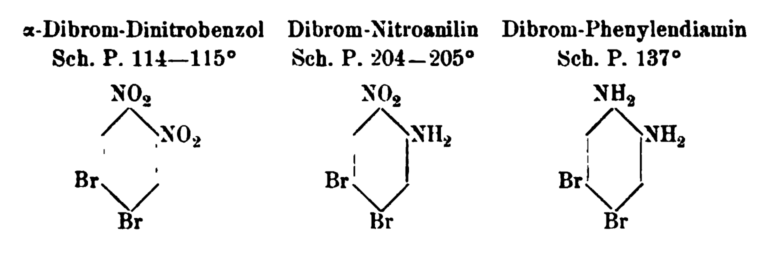
	Berechnet für $C_6H_4Br_2N_2O_2$	Gefunden
N........	9·47	9·08

Das früher beschriebene Dibrom-Nitroanilin krystallisirt ebenfalls in orangegelben Nadeln, schmilzt aber bei 204—205°. Ob diese geringe Differenz im Schmelzpunkte durch noch länger

---

[1] Ann. d. Chemie u. Pharm., 196, S. 215, 225.

fortgesetztes Umkrystallisiren, wie ich annehme, zu beseitigen ist, konnte ich bisher wegen Mangels an Material nicht weiter untersuchen und behalte mir daher die Prüfung dieser Annahme vor. Aus letzterer würde die Identität der beiden Verbindungen folgen, mithin für das erhaltene Dibrom-Nitroanilin im Sinne des aufgestellten Beweisverfahrens die Formel I. Daraus ergeben sich dann für die drei in genetischer Beziehung stehenden Verbindungen folgende Constitutionsformeln:



Ursprünglich wollte ich den Beweis in anderer Weise führen; es sollte einerseits das Dibrom-Anilin, Schmelzpunkt 80°, in das entsprechende Dibrom-Phenol übergeführt, anderseits aus dem Dibrom-Nitroanilin, Schmelzpunkt 204—205°, zuerst ein Dibrom-Nitrophenol, daraus durch Reduction ein Dibrom-Amidophenol und mit Äthylnitrit ein zweites Dibrom-Phenol erhalten werden. Wären die beiden identisch, so wäre Formel I, im anderen Falle die Formel II erwiesen. Wegen der nicht mehr basischen Eigenschaften des Dibrom-Nitroanilins ist es mir aber nicht gelungen, mittelst Diazoreaction daraus ein Phenol darzustellen; dagegen habe ich aus dem Dibrom-Anilin ein bisher unbekanntes Dibrom-Phenol erhalten, dessen Beschreibung ich desshalb hier anschliesse:

Die Base wurde in verdünnter Schwefelsäure heiss gelöst, abgekühlt und unbeschadet der ausgefallenen Krystallmasse die theoretische Menge (1 Äquivalent) Kaliumnitrit in wässeriger Lösung allmälig zugegossen, wobei Lösung und gelbe Färbung eintritt. Es wurde mit viel Wasser verdünnt und einige Zeit am Rückflusskühler gekocht; gleich beim Erwärmen findet Gasentwicklung statt; die Flüssigkeit wird milchig trübe, Öltröpfchen scheiden sich aus, die dann beim Kochen wieder in Lösung

gehen. Dieselbe wurde von einer geringen Harzmenge heiss abfiltrirt und abgekühlt; es scheiden sich weisse Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 79 bis 80° schmelzen. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz bestätigte die Formel eines **Dibrom-Phenols:**

0·3783 *g* Substanz gaben 0·3950 *g* Kohlensäure und 0·0582 *g* Wasser.

	Berechnet für $C_6H_4Br_2O$	Gefunden
C.......	28·64	28·45
H.......	1·58	1·70

Die wässerige Lösung dieses Dibrom-Phenols reagirt schwach sauer und gibt mit Eisenchlorid eine violette, beim Erwärmen rothe Färbung. Es besitzt in schwachem Grade den Geruch des gewöhnlichen Phenols, löst sich leicht in Kalilauge, sowie in Sodalösung beim Erwärmen und wird mit Salzsäure wieder ausgefällt.

Mit dem Liebermann'schen Reagens gibt es keine Färbung; ebenso verhält sich das gewöhnliche Tribrom-Phenol.

Es sublimirt leicht und unverändert in weissen Nadeln, ist in heissem Wasser löslich, in Alkohol zerfliesst es und fällt dann auf Wasserzusatz nicht mehr aus. Von Äther, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, Essigäther, Anilin wird es leicht gelöst und krystallisirt aus all' diesen Lösungen in kleinen weissen, radial gruppirten Nadeln. Wenn unrein, hat es einen Stich ins Röthliche.

Die Constitution dieses Phenols folgt aus dessen Bildung nämlich Br : Br : OH = 1 : 2 · 4.

Zum Vergleiche mit der α-Dinitroverbindung habe ich nun auch das β-Dinitro-Dibrombenzol, Schmelzpunkt 71°, mit alkoholischem Ammoniak zwei Stunden im geschlossenen Rohre auf 110—130° erhitzt.

In den Röhren war eine Fülle hellgelber, radial gruppirter Nadeln auskrystallisirt, welche von der rothen Mutterlauge abgesaugt wurden; in dieser konnte die Gegenwart einer beträchtlichen Menge Bromammonium nachgewiesen werden, mithin war bei der Reaction Brom durch die Amidogruppe ersetzt worden.

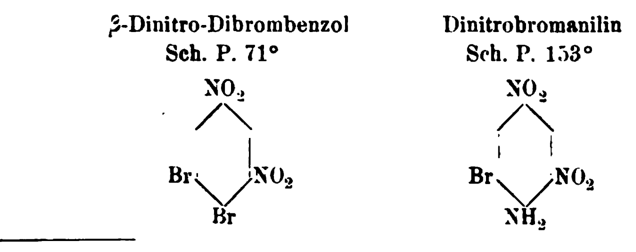
Die abgesaugte Krystallmasse, durch Waschen mit kaltem Wasser vom Bromammonium vollkommen befreit, wurde aus Alkohol umkrystallisirt; man erhält schwefelgelbe Nadeln, welche bei 153° schmelzen. Die Analyse ergab die Formel eines **Dinitrobromanilins.**

0·3163 *g* gaben 0·3155 *g* Kohlensäure und 0·0450 *g* Wasser.
0·3702 *g* gaben 50 cm^3 Stickstoff bei 15° und 746 *mm* Barom.

	Berechnet für $C_6H_4BrN_3O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C........	27·51	27·20	—
H........	1·52	1·58	—
N........	16·04	—	15·51

Aus dieser Bildung eines Dibrom-Nitroanilins aus Dinitro-Dibrombenzol lässt sich bereits ein sicherer Schluss auf die Constitution der beiden Verbindungen ziehen; denn einerseits spricht die Thatsache, dass keine Nitrogruppe durch alkoholisches Ammoniak reducirt worden, entschieden gegen das Vorhandensein einer Ortho-Dinitroverbindung, es bleibt also nur die einzig mögliche Metaverbindung, nämlich $Br:Br:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$; anderseits findet in dieser Formel gerade die leichte Substituirbarkeit eines Broms durch Amido volle Erklärung, da nach Clemm's[1] Untersuchungen das Dinitro-Mono-Brombenzol ($Br:NO_2:NO_2 = 1:2:4$) leicht in Dinitro-Anilin übergeht. Ebenso wie in Letzterem ist ferner in meiner bromirten Verbindung die eingetretene Amidogruppe leicht eines weiteren Austausches fähig, indem das Dinitrobromanilin, mit Kalilauge gekocht, stark Ammoniak entwickelt, im Gegensatze zu dem früher beschriebenen Dibrom-Nitroanilin.

Daraus ergeben sich folgende Formeln:



[1] Jahresber. d. Chemie, 1870, S. 522.

Dies wird noch dadurch bestätigt, dass Körner[1] durch Bromiren des Meta-Dinitro-Anilins (1 : 3 : 4) ein Dinitrobromanilin erhielt, welches nach seinen Untersuchungen dieselbe Constitution wie die oben angegebene besitzt, ebenfalls in gelben Nadeln krystallisirt und, mit Kalilauge gekocht, Ammoniak entwickelt; zwar gibt er als Schmelzpunkt seiner Verbindung 144° an, doch wurde diese Angabe bereits von Leymann[2] berichtigt, derselbe fand den Schmelzpunkt 153—154°.

Zur weiteren Charakteristik dieses Dinitro-Bromanilins sei erwähnt, dass es leicht sublimirt und einen ähnlichen Geruch besitzt, wie das früher beschriebene Dibrom-Nitroanilin, sich von demselben aber ausser im Verhalten gegen Kalilauge noch dadurch unterscheidet, dass es in kochendem Wasser viel leichter, in Alkohol, Äther, Benzol und Toluol schwerer löslich ist; von Mineralsäuren, auch von verdünnten, wird es leicht gelöst.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt für die zahlreichen Rathschläge, mit denen er mir während der Ausführung dieser Arbeit zur Seite stand, meinen innigsten Dank auszusprechen.

---

[1] Jahresber. d. Chemie. 1875. S. 350.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 15, S. 1234.

Zur Kenntniss des Papaverolins

von

stud. chem. **Karl Krauss.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

In der dritten Abhandlung der Untersuchungen über Papaverin hat Prof. G. Goldschmiedt das jodwasserstoffsaure Salz einer Base beschrieben, welche bei Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Papaverin entsteht. In der erwähnten Base sind die im Papaverin enthaltenen vier Methoxyle durch Hydroxyle ersetzt.

Es wurde ihr, um gleichzeitig ihren Charakter als Phenol und als Base zu kennzeichnen, der Name Papaverolin gegeben. Ihre Structur ergibt sich aus der des Papaverins und findet in nachstehender Formel Ausdruck:

OH
OH
CH_2
N
OH
OH

Goldschmiedt hat diese Base, welche sehr leicht zersetzlich zu sein scheint, aus kalter verdünnter Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes, durch Natriumbicarbonat unter Ausschluss der Luft, in Gestalt weisser Kryställchen abgeschieden, dieselbe aber nicht weiter untersucht.

Ich habe nun auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt das eingehendere Studium dieser interessanten Verbindung unternommen und theile die Resultate im Nachstehenden mit.

Zur Darstellung des jodwasserstoffsauren Papaverolins wurde so verfahren, wie es Goldschmiedt beschrieben, nur wurde der jodwasserstoffsauren Lösung der Base amorpher Phosphor zugesetzt, um die schädlichen Wirkungen etwa auftretenden freien Jodes zu beseitigen. Um festzustellen, ob alles Methoxyl abgespalten, wurde nach mehrstündigem Kochen eine Probe der Reactionsmasse aus dem Kolben herausgenommen und im Zeisel'schen Methoxylbestimmungsapparate qualitativ geprüft, ob sie noch Jodmethyl abspalte oder nicht. In der Regel war die Reaction bei Anwendung von 30 *g* Papaverin und 250 *g* Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1·96 in 10—11 Stunden vollendet. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der an der Luftpumpe von der überschüssigen Jodwasserstoffsäure befreit und hierauf in nicht zu wenig heissem Wasser gelöst wird. Nachdem man die Lösung vom Phosphor abfiltrirt hat, lässt man sie erkalten, worauf sich reichlich vollkommen weisse Krystalle abscheiden. Dieselben werden an der Luftpumpe abgesaugt und mit kaltem Wasser gut gewaschen, um sicher zu sein, dass an den Krystallen keine freie Jodwasserstoffsäure mehr haftet.

Um nun aus dem Salze die freie Base zu erhalten, löst man je 10 *g* des Jodhydrates in so viel heissem Wasser auf, dass es auch nach dem Erkalten noch in Lösung bleibt. Hierauf setzt man eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung von Natriumbicarbonat hinzu. Es fällt dann die Base als fast weisses, krystallinisches Pulver aus, das rasch abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und zunächst an der Pumpe, dann im Vacuum über Schwefelsäure scharf getrocknet wird. Ich erhielt auf diese Weise Papaverolin, das sich selbst nach monatelangem Liegen an der Luft nicht veränderte. Bedeutend weniger gut wird die Base erhalten, wenn das angewendete Jodhydrat auch nur eine sehr geringe Menge freier Jodwasserstoffsäure enthält.

Ich habe mich durch häufig wiederholte Versuche überzeugt, dass die Base aus neutraler Lösung nahezu farblos ausfällt,

während bei Gegenwart freier Jodwasserstoffsäure stets gefärbte Niederschläge erhalten werden. So gibt beispielsweise dasselbe Salz, welches in Wasser gelöst mit doppelkohlensaurem Natron einen weissen Niederschlag liefert, einen gefärbten, wenn man der Lösung vor der Fällung auch nur eine minimale Quantität Jodwasserstoffsäure zusetzt.

Die Analyse ergab die folgenden Resultate:

I. 0·1634 *g* des bei 100° im Vacuum getrockneten Papaverolins gaben 0·4052 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1105 *g* Kohlen stoff und 0·0737 *g* Wasser, entsprechend 0·0082 *g* Wasserstoff.

II. 0·2851 *g* der Substanz, bei 100° im Vacuum getrocknet, gaben 12·5 cm^3 Stickstoff bei 19·0° und 743 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_4$
C	67·73	—	67·85
H	5·02	—	4·59
N	—	4·93	4·94.

Papaverolin krystallisirt mit zwei Molekülen Krystallwasser.

Es verlor die bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknete Substanz beim Erhitzen im Wasserstoffstrome oder im Vacuum auf 100°:

I. 0·2347 *g* Substanz 0·0267 *g* Wasser.
II. 0·2929 *g* Substanz 0·0333 *g* Wasser.
III. 0·3610 *g* Substanz 0·0415 *g* Wasser.
IV. 0·3230 *g* Substanz 0·0379 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Gefunden IV.	Berechnet für $2H_2O$
H_2O	11·38	11·36	11·48	11·73	11·28.

Die Thatsache ist längst bekannt, dass Papaverin zu den schwachen Basen gehört, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Natriumacetat gefällt werden. Papaverolin, welches vier

Hydroxyle enthält, musste wohl als noch schwächere Base angesehen werden und es erschien möglicherweise vortheilhaft, die Fällung mit Natriumacetat, anstatt mit Natriumbicarbonat auszuführen. Ich erhielt beim Versetzen einer Lösung des Jodhydrates mit Natriumacetat in der Regel Papaverolin, wie bei der Fällung mit Natriumbicarbonat.

I. 0·2232 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 100° im Vacuum 0·0243 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $2H_2O$
H_2O	10·88	11·28.

II. 0·1988 *g* bei 100° im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0·4913 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1340 *g* Kohlenstoff und 0·0837 *g* Wasser, entsprechend 0·0093 *g* Wasserstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_4$
C	67·38	67·85
H	4·66	4·59.

Bei einem Versuche jedoch hatte der gefällte Niederschlag die Zusammensetzung des Ammoniumhydroxydes dieser Base, wie folgende Analysen ergaben:

I. 0·1868 *g* Substanz bei 100—105° im Wasserstoffstrome getrocknet, gaben 0·4373 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1193 *g* Kohlenstoff und 0·0900 *g* Wasser, entsprechend 0·0100 *g* Wasserstoff.

II. 0·1825 *g* Substanz, ebenso getrocknet, gaben 0·4255 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1160 *g* Kohlenstoff und 0·0802 *g* Wasser, entsprechend 0·0089 *g* Wasserstoff.

III. 0·1785 *g* Substanz, auf dieselbe Weise getrocknet, gaben 0·4161 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1135 *g* Kohlenstoff und 0·0868 *g* Wasser, entsprechend 0·0096 *g* Wasserstoff.

IV. 0·2118 *g* Substanz, aus Alkohol durch Concentration ausgefällt und bei 100—105° getrocknet, gaben 0·4950 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1350 *g* Kohlenstoff und 0·0970 *g* Wasser, entsprechend 0·0108 *g* Wasserstoff.

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_4HOH$
	I.	II.	III.	IV.	
C	63·84	63·59	63·59	63·74	63·79
H	5·35	4·87	5·39	5·09	4·98.

Die Bedingungen, welche für die Fällung des Papaverolins oder dessen Ammoniumhydroxydes massgebend sind, konnte ich nicht ermitteln; bei wiederholten späteren Versuchen wurde immer Papaverolin erhalten; dass aber in dem einen Falle thatsächlich das Ammoniumhydroxyd der Base vorlag und nicht diese selbst mit Einem Krystallwasser, geht aus Folgendem hervor:

Das Papaverolin enthält — wie aus obigen Bestimmungen ersichtlich ist — zwei Moleküle Krystallwasser, die es bei 100° im Vacuum oder im Wasserstoffstrome abgibt. In diesem Falle aber konnte unter den gleichen Verhältnissen ein Gewichtsverlust nicht constatirt werden, und die bei 100° im Vacuum oder im Wasserstoffstrome getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse die Zahlen des Ammoniumhydroxydes. Auch durch Auflösen in Alkokol und nachheriges Wiedergewinnen durch Concentration wurde an der Zusammensetzung des Hydroxydes nichts geändert (siehe Analyse IV). In ihrem Äusseren unterscheiden sich die beiden Producte dadurch, dass das Papaverolin krystallinisch ist, während das Hydroxyd aus keinem Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden konnte, sondern stets amorph ausfiel.

Beim Erhitzen im Haarröhrchen zeigt das Papaverolin das nachstehend geschilderte Verhalten:

Bei etwa 150° bemerkt man, dass die Substanz sich etwas dunkler färbt. Bei steigender Temperatur geht rasch Schwärzung vor sich, so dass bei 210° ein scharfes Beobachten kaum mehr möglich ist, jedoch ist selbst bei 300° vollständige Verflüssigung gewiss nicht erfolgt.

Ein ähnliches Verhalten zeigte auch das Hydroxyd, nur begann die Schwärzung schon bei 140°.

Die Base löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, Oxalsäure, insbesondere in Essigsäure und in Glycerin, selbst in ziemlich stark verdünntem. Ziemlich gut ist sie in Alkohol löslich, namentlich beim Erwärmen. Dagegen löst sie sich in

Äther und Chloroform kaum, in Benzol, Petroleumäther und Wasser gar nicht.

Eine stark verdünnte alkoholische Lösung gibt mit wenig Kalilauge eine schöne blaue Färbung. Bei einem Überschuss an Kalilauge entsteht eine dunkelrothviolette Färbung. Auf Zusatz von Salzsäure über den Neutralisationspunkt schlägt die Farbe in braun um und wird auf Zusatz von Kalilauge wieder blau. Diese Reaction zeichnet sich durch ihre ausserordentliche Empfindlichkeit aus.

Soda erzeugt in der wässerigen Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes einen Niederschlag, der sich im Überschusse des Fällungsmittels mit grüner Farbe auflöst. Auf Zusatz von Salzsäure unter Vermeidung eines Überschusses tritt wieder Fällung ein. Natriumbicarbonat fällt aus dem Papaverolin Jodhydrat, die freie Base, doch löst sich diese im Überschusse des Fällungsmittels nicht.

Kaliumbichromat gibt mit einer Lösung des salzsauren Salzes eine missfärbige Fällung, die darüberstehende Lösung färbt sich grün.

Silbernitrat, im Überschusse dem Chlorhydrat zugesetzt, gibt beim Erwärmen einen Silberspiegel.

Platinchlorid erzeugt in einer Lösung des salzsauren Papaverolins einen schmutzigbraunen Niederschlag.

Eisenchlorid färbt eine verdünnte alkoholische Lösung des Papaverolins intensiv rothbraun.

Ausser dem Jodhydrate wurden noch folgende Salze des Papaverolins dargestellt:

Chlorhydrat. Dasselbe wird auf zweierlei Art erhalten. Erstens durch Umsetzung des Jodhydrates mit frisch gefälltem Chlorsilber. Aus dem Filtrate des Silberniederschlages scheiden sich nach dem Erkalten der eingeengten Lösung feine, weisse Krystalle in Form von Nadeln ab. Dieselben sind im heissen Wasser leicht, im kalten etwas schwerer löslich.

Ferners erhielt ich dieses Salz durch Auflösen der Base in verdünnter Salzsäure.

Beim Trocknen bei 100° verloren:

I. 0·4142 *g* des auf die erste Weise dargestellten Chlorhydrates 0·0220 *g* Wasser.

II. 0·1599 *g* des auf die zweite Weise erhaltenen Salzes 0·0088 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für 1 H_2O
	I.	II.	
H_2O	5·29	5·50	5·33.

Die Analyse ergab nachstehende Zahlen:

0·1810 *g* des bei 100° getrockneten Chlorhydrates gaben 0·3997 *g* Kohlensäure und 0·0740 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_4HCl$
C	60·22	60·09
H	4·53	4·38.

Das neutrale Sulfat, erhalten durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines grossen Überschusses der Säure, ist in reinem Wasser ziemlich schwer löslich, selbst beim Kochen; leichter dagegen löst es sich in etwas angesäuertem Wasser. Es krystallisirt mit $8^1/_2$ Molekülen Krystallwasser:

I. 0·5223 *g* des lufttrockenen Salzes gaben bei 100° im Vacuum 0·0974 *g* Wasser ab.

II. 0·7523 *g* lufttrockenen Salzes gaben bei 100° im Vacuum 0·1390 *g* Wasser ab.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $8^1/_2$ H_2O
	I.	II.	
H_2O	18·47	18·65	18·72.

0·6133 *g* der bei 100° im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0·2116 *g* schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{16}H_{13}NO_4)_2H_2SO_4$
H_2SO_4	14·51	14·75.

Das neutrale Oxalat, erhalten durch Auflösen der Base in Oxalsäure unter Vermeidung eines Überschusses von Oxalsäure, krystallisirt in Nadeln, die sich radial zu kugeligen Aggregaten gruppiren. Es ist in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem. Die Krystalle enthalten 3 Moleküle Krystallwasser.

0·2009 *g* des lufttrockenen Oxalates verloren bei 100° im Vacuum 0·0271 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $3H_2O$
H_2O	13·49	14·13.

0·1738 *g* des bei 100° im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0·3942 *g* Kohlensäure und 0·0704 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{16}H_{13}NO_4)_2O$
C	61·85	62·19
H	4·48	4·27.

Destillation des Papaverolins über Zinkstaub.

Wenn man Papaverolin über Zinkstaub destillirt, so ist zu erwarten, dass man durch Abspaltung der Hydroxyle jene Base bekommt, welche gleichsam den Kern des Papaverins repräsentirt und welche — wie Prof. Goldschmiedt in seinen Abhandlungen über Papaverin nachgewiesen hat — ein α-Benzylisochinolin sein muss.

Diese Base verdient ein umso grösseres Interesse, als sich von ihr nicht nur Papaverin, sondern alle Alkaloide ableiten, in welchen bisher ein Isochinolinkern mit Sicherheit nachgewiesen ist, also auch Narkotin und Hydrastin.

Leider ist die Reaction durchaus nicht glatt verlaufend; erst nach vielen Versuchen konnte überhaupt ein fassbares Product erhalten werden, offenbar in Folge der leichten Zersetzbarkeit der in Frage kommenden Substanzen bei höherer Temperatur. Es gelingt nur dann, eine geringe Menge eines Reductionsproductes zu erhalten, wenn man dafür sorgt, dass dasselbe so

rasch als möglich dem zersetzenden Einflusse der hohen Temperatur entzogen wird. Zu diesem Zwecke wurde in nachstehend beschriebener Weise verfahren:

Ein 20 *mm* weites und circa 80 *cm* langes Verbrennungsrohr wurde mit einer tubulirten Vorlage verbunden, diese selbst dann durch ein Glasleitungsrohr mit einem mit verdünnter Salzsäure beschickten Absorptionsapparate. In das Verbrennungsrohr wurde zur Schonung und bequemeren Füllung desselben eine eiserne Rinne, welche sich gut an die Rohrwand anlegte, eingesetzt. Am vorderen Ende war diese aufgebogen, damit der Zinkstaub nicht in die Vorlage fallen konnte. Die Rinne wurde mit 5*g* Papaverolin, das mit circa 75 *g* Zinkstaub gut verrieben war, beschickt, und zwar so, dass am vorderen Ende, etwa 4 *cm* weit, reiner Zinkstaub sich befand, während im übrigen Theile der Rinne die mit Zinkstaub vermischte Substanz gleichmässig vertheilt war. Die so gefüllte Rinne, in das Verbrennungsrohr eingesetzt, füllte ungefähr den halben Querschnitt des Rohres aus. Nachdem die Luft im Rohre durch Wasserstoff verdrängt ist, wird zur schwachen Rothgluth erhitzt. Während der ganzen Zeit des Versuches wird ein ziemlich kräftiger Wasserstoffstrom durch das Rohr geleitet. Auf diese Weise erreicht man ein rasches Hinwegführen der Destillationsproducte.

Im vorderen Theile des Rohres, der durch eine Asbestplatte gegen die Hitze des Ofens geschützt ist, condensiren sich zuerst flüssige, aromatisch (diphenylartig) und gleichzeitig chinolinartig riechende Producte und etwas nicht condensirbarer Dampf, den auch die vorgelegte Salzsäure nicht absorbirt, geht weg. Nach einiger Zeit bemerkt man am vorderen Ende des Rohres orangegelbe, zarte Krystalle, die sich ziemlich rasch vermehren. An der heissesten Stelle des aus dem Ofen hervorragenden Theiles des Rohres setzen sich grünliche Krystalldrusen an. Wenn die Reaction vollendet ist, lässt man im Wasserstoffstrome erkalten. Soll in demselben Rohre eine zweite Reduction vorgenommen werden, so zieht man die Rinne heraus und beschickt sie mit neuen Mengen der Zinkstaubmischung.

Ausgehend von 50 *g* Papaverolin erhielt ich etwas über 5 *g* Destillationsproduct. Die anfangs orangegelben Krystalle werden beim Liegen an der Luft grün.

Zur Trennung der einzelnen Producte von einander wurde die ganze Masse mit verdünnter Salzsäure unter gelindem Erwärmen digerirt. Ich verwendete hiezu diejenige, welche während des Versuches vorgelegt war. Hierauf wurde filtrirt und mit angesäuertem Wasser gewaschen. Es hatte sich augenscheinlich nur wenig gelöst, denn das krystallinische Destillat war nicht in Lösung gegangen.

Der Rückstand wurde mit Petroleumäther ausgekocht, die Lösung abfiltrirt und dann das Lösungsmittel grösstentheils abdestillirt. Es fällt ein hellgelber krystallinischer Niederschlag aus. Der Rückstand wurde noch so oft mit Petroleumäther extrahirt, bis nichts mehr in Lösung ging. Die so erhaltenen einzelnen Partien wurden dann vereinigt, der Petroleumäther abfiltrirt und die Krystalle, nachdem sie mit Petroleumäther gewaschen waren, im Vacuum getrocknet. Dieselben zeigten einen Schmelzpunkt von 223—224°, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol 234—235°, der sich bei weiterem Umkrystallisiren aus Alkohol constant zeigte. Dieser so erhaltene Körper löst sich in Alkohol, Äther, Petroleumäther, Benzol und besonders leicht in Eisessig.

Bei der Analyse gaben:

I. 0·1465 *g* Substanz (Schmelzpunkt 223—224°) 0·4703 *g* Kohlensäure und 0·0775 *g* Wasser.

II. 0·2259 *g* Substanz (Schmelzpunkt 234—235°) gaben 0·7270 *g* Kohlensäure und 0·1090 *g* Wasser.

III. 0·3014 *g* der Substanz (Schmelzpunkt 234—235°) gaben 17·5 cm^3 Stickstoff bei 19° und 748 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{16}H_{13}N$	$C_{32}H_{24}N_2$
C	87·55	87·74	—	87·67	88·07
H . ..	5·87	5·36	—	5·93	5·50
N	—	—	6·56	6·39	6·42.

Neben die durch die Analyse gefundenen Percentzahlen habe ich nicht nur diejenigen des erwarteten Benzylisochinolins gestellt, sondern auch jene, welche die Zusammensetzung des Dibenzyldiisochinolins ausdrücken, weil die Analysen der neuen

Base namentlich in den Wasserstoffzahlen darauf hinweisen, dass in Folge der hohen Temperatur das primär entstehende Benzylisochinolin sich in ähnlicher Weise condensire, wie das beim Benzol, Pyridin und Chinolin vielfach beobachtet worden ist. Aber auch das Verhalten der Base weist darauf hin, dass eine Substanz von höherem Moleculargewicht vorliege. Es ist vor Allem auffällig, dass sie sich nur in concentrirten Säuren verbindet, während das Papaverolin, welches vier Hydroxylgruppen an demselben Kern gebunden hat, eine verhältnissmässig kräftige Base ist und zum Beispiel — wie ich oben gezeigt habe — mit Oxalsäure ein neutrales Salz liefert.

In concentrirter Salzsäure löst sich diese neue Base beim Erwärmen auf. Aus der Lösung fällt Platinchlorid einen graugelben, krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen dunkel färbt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit hellgelber Farbe, die beim Erwärmen erst in Lichtgrün, dann in Dunkelblaugrün übergeht.

In concentrirter Salpetersäure löst sie sich mit smaragdgrüner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine gelbe, flockige Trübung.

Es ist mir nicht gelungen, trotz vielfacher Versuche, ein gut charakterisirtes, den Eindruck der Reinheit hervorrufendes Salz darzustellen. Die Base scheint auch leicht oxydabel zu sein; wenigstens verändern die Lösungen derselben beim Stehen an der Luft bald ihre Farbe und werden dunkelgrün. Ja, selbst die trockene Substanz zeigt solche Farbenveränderungen, wenn auch nur in schwächerem Maasse.

Es dürfte die Annahme, dass die beschriebene Substanz aus zwei Molekülen Benzylisochinolin unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff entstanden sei, wohl gerechtfertigt erscheinen. Leider sind die Ausbeuten so schlecht, dass eine nähere Untersuchung mit Rücksicht auf die grossen Kosten unmöglich ist.

Der in verdünnter Salzsäure lösliche Theil des Destillationsproductes wurde zunächst am Wasserbade eingedampft. Hiebei gingen einige nach Phenol und zugleich nach Theer riechende Körper weg, die offenbar nur spurenweise in der Lösung enthalten waren. Der krystallinische Rückstand wurde hierauf in Wasser

gelöst und mit Kalilauge versetzt. Die so in Freiheit gesetzte Base wurde aus einer Retorte mit Wasserdämpfen überdestillirt. Es ging ein deutlich nach Isochinolin riechendes Öl über. Um etwa mitübergerissene Kalilauge zu entfernen wurde das Destillat mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit etwas Salzsäure versetzt und der Äther abdestillirt. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Es fällt ein orangegelber krystallinischer Niederschlag aus, der, zweimal aus Wasser umkrystallisirt, einen constanten Schmelzpunkt von 229° zeigte.

Die bei 120—128° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2905 *g* Substanz gaben 0·3630 *g* Kohlensäure und 0·0608 *g* Wasser.

II. 0·2455 *g* Substanz gaben 0·0682 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4$
C	34·08	34·51
H	2·33	2·87
Pt	27·78	27·94.

Beim Trocknen bei 120—128° verloren:

I. 0·3025 *g* Substanz 0·0120 *g* Wasser.

II. 0·2555 *g* Substanz 0·0100 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $1^1/_2 H_2O$
H_2O	3·97	3·81	3·74·

Die Substanz hat demnach die Zusammensetzung eines Methylisochinolins und muss zu Folge ihrer Entstehungsweise als α-Methylisochinolin betrachtet werden.

Ausser dem Chloroplatinat konnte ich aus Mangel an Material nur noch das Pikrat darstellen. Zu diesem Zwecke wurde die Base durch Zersetzung des noch vorhandenen Platindoppelsalzes zurückgewonnen und in alkoholischer Lösung mit

einer gleichen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Es fällt sofort ein sehr schön krystallinischer hellgelber Niederschlag aus. Das so erhaltene Pikrat zeigt einen Schmelzpunkt von 209—210°, sintert jedoch schon bei etwa 198°. Zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem das Pikrat ziemlich schwer löslich ist, veränderte den Schmelzpunkt nicht.

Vom Isochinolin unterscheidet sich das α-Methylisochinolin — wie ich mich durch Parallelversuche überzeugte — durch die bedeutend geringere Löslichkeit des α-Methylisochinolinchlorplatinates in heissem Wasser.

Von dem bereits bekannten γ-Methylisochinolin[1] unterscheidet sich die vorliegende α-Verbindung durch den Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes und des Pikrates.

	α-Methylisochinolin	γ-Methylisochinolin
Chloroplatinat	229°	253·5°
Pikrat..............	209—210°	194—195°

Zum Schlusse erlaube ich mir an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt für die vielen guten Rathschläge, die er mir im Laufe der Arbeit ertheilt hat, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, XXI, *b*, 2300.

Das Verhalten der Phenole und Oxysäuren gegen die Hydrosulfide der Alkalien

(II. Mittheilung)

von

Dr. **Fritz Fuchs.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

In einer früheren Abhandlung[1] habe ich durch eine grössere Reihe von Versuchen nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Alkalihydrosulfiden auf die Phenole und Oxysäuren der aromatischen Reihe der (Phenol-) Hydroxylwasserstoff durch Metall (Na) nicht ersetzt wird. Ich habe bei diesen Versuchen Körper mit stark negativen Gruppen (Nitro und Halogen) ausgeschlossen. Es war nun von vornherein anzunehmen, dass die Alkohole und Oxysäuren der Fettreihe ein analoges Verhalten zeigen werden und dies umso mehr, als der Hydroxylwasserstoff der Alkohole eine viel weniger säureähnliche Natur besitzt, als jener der Phenole.

Das Verhalten der Alkohole gegen die Alkalihydrosulfide habe ich nicht untersucht, da, bei ihrem Verhalten gegen Lakmus und andere Indicatoren, jede Einwirkung auf Sulfhydrat (nach Art von Säuren) ausgeschlossen erscheint.

Die Versuche mit Oxysäuren der Fettreihe bestätigen vollständig die Annahme, dass auch bei den Oxyfettsäuren nur der Säurewasserstoff auf Alkalisulfhydrat substituirend einwirke. Die Bestimmungen wurden mit dem früher beschriebenen Apparate ausgeführt.

---

[1] Monatshefte für Chemie 1888, 1141—1147.

	Gewogene Substanz	Druck = b Temperatur = t Volum = V	Percent ersetzbaren Wasserstoffes		Provenienz der Substanz
			gefunden	berechnet für Carboxylwasserstoff	
Äpfelsäure	0·0507	$b = 750·4$ $t = 26°$ C. $V = 15·3\ cm^3$	1·18	1·49	Prof. G. Goldschmiedt
Äpfelsäure	0·0662	$b = 751$ $t = 26°$ C. $V = 20·4\ cm^3$	1·20	1·49	„
Weinsäure	0·0576	$b = 752$ $t = 26°$ C. $V = 16·6\ cm^3$	1·12	1·33	Sammlung
Weinsäure	0·0609	$b = 752$ $t = 26°$ C. $V = 17·9\ cm^3$	1·18	1·33	„
Citronensäure	0·0595	$b = 751·4$ $t = 25·5$ C. $V = 19·5\ cm^3$	1·28	1·42	„
Citronensäure	0·0542	$b = 751·4$ $t = 25·5°$ C. $V = 17·9\ cm^3$	1·29	1·42	„

Bei diesen Versuchen habe ich, wie schon früher erwähnt, Körper mit Halogen- und Nitrogruppen ausgenommen, da ja durch Eintritt von Nitrogruppen selbst Körper, wie das Äthan, die nicht den geringsten Säurecharakter haben, vollständig die Eigenschaften von Säuren erlangen können.

Zu diesen Ausnahmen muss ich nun auch die Carbonylgruppe zählen. Versuche an Substanzen, die inzwischen von Herzig und Zeisel dargestellt wurden, liefern den Beweis, dass unter gewissen begünstigenden Umständen, durch den Eintritt von

Carbonylgruppen, der Phenolhydroxylwasserstoff Säurecharakter erlangen könne.

Bestimmungen wurden gemacht beim Penta- und Tetramethylphloroglucin, sowie beim Tetraäthylphloroglucin.

Nachstehende Formeln veranschaulichen die Constitution dieser Körper.

CH_3 CH_3
C
CO CO
CH_3 C C—CH_3
CH_3 COH

Pentamethylphloroglucin.

CH_3 CH_3
C
CO CO
CH_3 C C—H
CH_3 COH

Tetramethylphloroglucin.

C_2H_5 C_2H_5
C
CO CO
C_2H_5 C CH
C_2H_5 COH

Tetraäthylphloroglucin.

C_2H_5 C_2H_5
C
CO CO
C_2H_5 C CBr
C_2H_5 COH

β-Bromtetraäthylphloroglucin.

Penta- und Tetramethylphloroglucin wirken auf das Sulfhydrat wie einbasische Säuren. Es steht diese Einwirkung im besten Einklange mit der von Herzig und Zeisel dieser Classe von Körpern zugeschriebenen Constitution. Sie liesse sich nicht erklären, wenn man statt der secundären (Carbonyle) primäre Radicale annehmen würde.

Das Tetraäthylphloroglucin wirkt nicht ein oder vielleicht so schwach und langsam, dass sich die Einwirkung der Beobachtung entzieht. Es lässt sich dieser Umstand damit erklären, dass das durch die Äthylgruppen bedeutend vergrösserte Moleculargewicht den Einfluss der Carbonyle derart abschwächt, dass eine Zersetzung des Hydrosulfids nicht mehr erfolgen kann.

Durch Eintritt eines Bromatoms in die β-Stellung wird das Tetraäthylphloroglucin wieder zur Einwirkung auf Hydrosulfid befähigt.

	Gewogene Substanz	Druck = b Temperatur = t Volum = V	Percent ersetzbaren Wasserstoffes		Provenienz der Substanz
			gefunden	berechnet	
Pentamethyl-phloroglucin	0·0656	b = 743·2 t = 18° C. V = 7·3 cm^3	0·43	0·51	Dr. A. Spitzer
Tetramethyl-phloroglucin	0·0810	b = 747·5 t = 22° C. V = 10·6 cm^3	0·52	0·55	„ „ „
Tetramethyl-phloroglucin	0·0710	b = 747·5 t = 22° C. V = 8·4 cm^3	0·47	0·55	„ „ „
Tetraäthyl-phloroglucin		wirkt nicht ein			Dr. S. Zeisel
β-Bromtetra-äthylphloro-glucin	0·0745	b = 748·5 t = 21° C. V = 6·1 cm^3	0·37	0·31	„ „ „
β-Bromtetra-äthylphloro-glucin	0·0455	b = 748·5 t = 21° C. V = 3·4 cm^3	0·29	0·31	„ „ „

Halogen- und nitrosubstituirte Phenole.

Bei der Untersuchung dieser Körperclasse habe ich mich von der Absicht leiten lassen, die Wirkung zu studiren, welche verschiedene negative Gruppen, durch Anzahl und Stellung, auf den Phenolhydroxylwasserstoff ausüben und im Zusammenhange damit möglicherweise Anhaltspunkte zu gewinnen, um aus dem Verhalten einer Substanz, auf die Stellung ihrer Seitenketten einen Rückschluss ziehen zu können.

Das Versuchsmaterial, das mir bis jetzt in dieser Richtung zur Verfügung steht, ist noch ein zu geringes, als dass ich allgemeine Schlüsse daraus ableiten könnte. Trotzdem bieten die Versuche schon jetzt so manches Bemerkenswerthe, was eine Publication derselben wünschenswerth erscheinen lässt.

	Gewogene Substanz	Druck = b Temperatur = t Volum = V	Percent ersetzbaren Wasserstoffes		Provenienz der Substanz
			gefunden	berechnet für ein Hydroxyl	
Bijodphenol	wirkt nicht ein				Prof. Lippmann
Dibromphenol OH : Br : Br 1 : 3 : 4 Schmelzpunkt 80° C.	" " "				Dr. F. Schiff
Tribromphenol	" " "				Prof. Goldschmiedt
Tribromresorcin	0·1011	$b = 747·9$ $t = 19°$ C. $V = 7·5$ cm^3	0·30	0·28	Prof. Benedikt
Tribromresorcin	0·0126	$b = 746·3$ $t = 19°$ C. $V = 9·2$ cm^3	0·29	0·28	" "
Tribromresorcinmonomethyläther	wirkt nicht ein				" "
Tetrabromresorcin	0·1190	$b = 749·9$ $t = 19·5°$ C. $V = 5·1$ cm^3	0·18	0·23	" "
Trichlorresorcin	0·1111	$b = 749·9$ $t = 18·5°$ C. $V = 10·8$ cm^3	0·43	0·46	" "
Trichlorresorcin	0·0997	$b = 749·9$ $t = 18·5°$ C. $V = 9·5$ cm^3	0·39	0·46	" "
Tribromphlorogluein	0·0924	wirkt ein [1]			" "

[1] Die erhaltenen Cubikcentimeter stehen hinter den für ein Hydroxyl berechneten bedeutend zurück; das gebildete Salz scheint schwer löslich zu sein.

Es ist auffallend, dass die halogensubstituirten zweiatomigen Phenole immer nur mit einem Hydroxyl auf die NaSH-Lösung einwirken. Ich glaube hiefür zwei Erklärungen geben zu können, die sich jedoch nicht ausschliessen, sondern eher gegenseitig ergänzen.

I. Man nimmt an, dass nur die eine Hydroxylgruppe Säurecharakter enthält, die andere nicht oder nur in schwachem Maasse. Es spricht für diese Annahme das Verhalten des Monomethyläthers des Tribromresorcins. Das Tribromresorcin wirkt mit einem Hydroxyl auf NaSH ein, der Monomethyläther gar nicht. Nimmt man nun an, dass beide Hydroxylgruppen im Tribromresorcin gleich stark sauern Charakter haben, so ist nicht leicht einzusehen, warum der Monomethyläther nicht mit einem Hydroxyl einwirken sollte.

Nimmt man jedoch an, dass die beiden Hydroxylgruppen im Tribromresorcin verschieden sauern Charakter haben, so lässt sich dieses Verhalten des Monomethyläthers leicht erklären denn es ist wahrscheinlich, dass gerade jene Hydroxylgruppe ätherificirt wurde, die den stärker sauern Charakter hat.

II. Vorausgesetzt, dass selbst beide Hydroxyle gleich stark saure Eigenschaften haben,[1] so wird durch den Eintritt von 1 Na in das Molekül auch das zweite Hydroxyl in seiner säureartigen Natur derart abgeschwächt, dass eine weitere Zersetzung des Hydrosulfids nicht mehr erfolgen kann.

Es spricht für diese Annahme die calorimetrische Untersuchung mehrbasischer Säuren, welche ergeben hat, dass die zweite und dritte Carboxylgruppe oft bedeutend kleinere Neutralisationswärmen aufweist als die erste.

Es werden wohl in den meisten Fällen die beiderseits geltend gemachten Umstände zusammenwirken. Es wird von vornherein das eine Hydroxyl bedeutend schwächeren Säurecharakter haben und dann durch Eintritt von 1 Na in das Molekül die Säurenatur dieser Hydroxylgruppe noch weiter abgeschwächt werden.

Bei der Untersuchung von nitrosubstituirten Phenolen macht ein Umstand in vielen Fällen eine quantitative Bestimmung

[1] Tetrabromresorcin.

unmöglich; es ist die Schwerlöslichkeit der gebildeten Natriumsalze in überschüssiger NaSH-Lösung. Nachstehend folgen die ausgeführten Bestimmungen.

	Einwirkung auf NaSH	Provenienz der Substanz
Orthonitrophenol	wirkt nicht ein	Sammlung Prof. v. Barth
Metanitrophenol	„ „ „	Dr. J. Herzig
Paranitrophenol	wirkt ein	„ „ „
Nitroeugenol $C_3H_5 : OCH_5 : OH : NO_2 = 1:3:4:5$	wirkt nicht ein	„ „ „
Monoäthylnitrohydrochinon $OHC_6H_8NO_2OC_2H_5$, Schmelzpunkt 83°, flüchtiges Product	„ „ „	Prof. Benedikt
Methylnitrohydrochinon $OHC_6H_3NO_2OCH_3$, Schmelzpunkt 33° C., flüchtiges Product	„ „ „	„ „
Monäthylorcin, Nitroproduct $C_2H_5O-C_7H_5-NO_2OH$		
α) Äther flüchtig, Schmelzpunkt 54° C.	„ „ „	„ „
β) Äther nicht flüchtig, Schmelzpunkt 105° C.	„ „ „	„ „

	Gewogene Substanz	Druck = b Temperatur = t Volum = V	Percent ersetzbaren Wasserstoffes		Provenienz der Substanz
			gefunden	berechnet für ein Hydroxyl	
Nitrobrenz-katechin, flüchtig	0·0642	$b = 744·1$ $t = 21°$ C. $V = 8·9\ cm^3$	0·61	0·69	Prof. Benedikt
Nitrobrenz-katechin, flüchtig	0·0662	$b = 746·8$ $t = 20·5$ C. $V = 9\ cm^3$	0·54	0·64	
Mononitro-äthylpyrogallol (Stellung unbekannt)	wirkt nicht ein				„ „
Dinitroresor-cinmonoäthyl-äther	0·0818	$b = 747·4$ $t = 22°$ C. $V = 6·3\ cm^3$	0·30	0·43	„ „
Dinitroguajakol aus Guajacon-säure	wirkt nicht ein				Dr. J. Herzig
Dinitrohydro-chinon $OH:NO_2:OH:NO_2 = 1:2:4:6$	0·0955	$b = 739$ $t = 14°$ C. $V = 8·6\ cm^3$	0·38	0·50	Prof R. Nietzki
Pikrinsäure	wirkt anfangs stürmisch ein, infolge Unlöslichkeit des Natriumsalzes in NaSH hört die Einwirkung sehr bald auf				Sammlung

Das Verhalten der drei isomeren Nitrophenole zeigt, dass bei Eintritt von einer Nitrogruppe in ein Phenol nur die Parastellung zum Hydroxyl eine Einwirknng auf NaSH ermöglicht. Hiermit steht in vollem Einklang das Verhalten des

Nitroaugenols; es steht bei diesem die Nitrogruppe zum Hydroxyl in der **Orthostellung** und es erfolgt **keine Einwirkung** auf NaSH.

Bei den untersuchten Monoäthyl- und Monomethyläthern des Nitrohydrochinons ist (schon durch die Stellung der beiden Hydroxyle) ebenfalls die Parastellung der Nitrogruppe **ausgeschlossen** und es erfolgt dementsprechend **keine** Einwirkung auf NaSH.

Der Monomethyläther des Orcins liefert beim Nitriren zwei verschiedene Nitroproducte. Nach dem Vorhergesagten erscheint es sehr wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe in beiden Modificationen zur Hydroxylgruppe **nicht** in **Parastellung** stehe. Es wäre demnach den beiden Isomeren nachstehende Structur zuzuschreiben:

CH_3
NO_2
O OC_2H_5

CH_3
OH OC_2H_5
NO_2

Das Mononitroäthylpyrogallol wirkt ebenfalls nicht auf NaSH ein. Es muss daraus geschlossen werden, dass **keine** der beiden freien Hydroxylgruppen zur Nitrogruppe in der **Parastellung** stehe und es ist dementsprechend diesem Körper eine der beiden nachstehenden Constitutionsformeln zuzuschreiben.

OH
OC_2H_5
NO_2 OH

OC_2H_5
OH
OH
NO_2

Ebenso ist es wahrscheinlich, dass dem Nitrobrenzkatechin (flüchtig) die Stellung OH : OH : NO_2 = 1 : 2 : 4 = 1 : 2 : 5 zukomme.

Aus den Versuchen mit zwei und mehrfach nitrirten Phenolen kann ich bis jetzt noch keinen Rückschluss auf die Stellung der Nitrogruppen ziehen, da sich die Verhältnisse hier viel compli-

cirter gestalten und das Versuchsmaterial in dieser Richtung noch ein zu geringes ist.

Ich richte endlich an die geehrten Herren Fachgenossen, welche im Besitze von substituirten Phenolen und Oxysäuren sind, die höfliche Bitte, mir die Fortführung dieser Untersuchung durch Zusendung kleiner Quantitäten solcher Verbindungen zu erleichtern.

Gleichzeitig spreche ich jenen Herren, die schon jetzt durch Überlassen von Substanzen meine Untersuchungen gefördert haben, den besten Dank aus.

Über die Darstellung von Glycocoll und über einige seiner Derivate

von

J. Mauthner und **W. Suida.**

Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie an der k. k. Universität in Wien.

Bei der Fortsetzung früherer Untersuchungen, welche den in der Überschrift genannten Gegenstand betreffen, wurden einige Beobachtungen gewonnen, deren Mittheilung den Inhalt der folgenden Notizen bilden soll.

I. Darstellung von Glycocoll.

Am Schlusse unserer vor zwei Jahren veröffentlichten Mittheilung über die Gewinnung des Glycocolls aus Chloressigsäure[1] erwähnten wir die Beobachtung, dass eine bedeutend bessere Ausbeute an Glycocoll, als wir sie bei der Anwendung von kohlensaurem Natrium und wässerigem Ammoniak erzielt hatten, dadurch erreicht werde, dass man das kohlensaure Natrium durch Bleicarbonat ersetzt. Bei der Verfolgung dieser Beobachtung liessen wir auch wiederholt concentrirtes wässeriges Ammoniak in grossem Überschusse auf Chloressigsäure allein einwirken, ohne Bleicarbonat hinzuzufügen. Auch bei diesen Versuchen ergab sich eine nennenswerthe Ausbeute an Glycocoll und es zeigte sich, dass die wesentliche Bedingung für eine solche in der Anwesenheit grosser Mengen überschüssigen Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur ist. Die Ausbeuten an Glycocoll, welche man so erzielen kann, bleiben noch immer weit hinter der theoretischen Menge zurück, sie übertreffen jedoch nicht

[1] Monatshefte für Chemie. IX, 735.

allein die von uns seinerzeit unter Anwendung von kohlensaurem Natrium erzielten Mengen, sondern auch jene, welche Nencki[1] durch Erhitzen von Chloressigsäure mit trockenem kohlensauren Ammon erreicht hat.

Wenn seither auch von S. Gabriel und K. Kroseberg[2] eine Methode angegeben wurde, welche es gestattet, aus Chloressigsäure nahezu die theoretische Menge an salzsaurem Glycocoll zu gewinnen, so halten wir es doch nicht für überflüssig, unsere Erfahrungen mitzutheilen, da sich der von uns eingehaltene Vorgang sehr einfach gestaltet. Wir verfuhren in folgender Weise: Je 100 *g* Chloressigsäure wurden in circa 100 cm^3 Wasser oder Alkohol gelöst und in 1 Liter concentrirter (20 bis 22%) wässeriger Ammoniakflüssigkeit unter Abkühlen in kleinen Antheilen eingetragen. Nachdem die Flüssigkeit eine Woche bei Zimmertemperatur gestanden war, wurde sie eingedampft, bis das freie Ammoniak entwichen war und hierauf mit Bleioxyd bis nahe zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht. Dann wurde heiss filtrirt, das Ungelöste mit heissem Wasser ausgezogen, die erkalteten Filtrate neuerdings filtrirt und mit frischem Schwefelammonium vom Blei befreit. Die vom Schwefelblei getrennte Lösung wurde nahe zur Trockene eingedampft, der krystallinische Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit käuflichem Kupfercarbonat gekocht; beim Abkühlen erstarrte die heiss filtrirte Flüssigkeit zu einem Brei des nadelförmigen Glycocollkupfers. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus wenig Wasser umkrystallisirt. Unter bestimmten Umständen beobachteten wir bei diesem Vorgange das Auftreten blauvioletter, perlmutterglänzender Blätter, die sich dem Ansehen und Verhalten nach von den hellblauen Nadeln des bekannten Glycocollkupfers wesentlich unterschieden. Wir werden auf diese Beobachtung noch zurückkommen.

Die erste Mutterlauge von dem rohen Glycocollkupfer lieferte beim freiwilligen Verdunsten noch erhebliche Mengen unreinen Kupfersalzes, das ebenfalls durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser gereinigt wurde. Die Ausbeute an Glycocollkupfer, dessen

[1] Berichte, XVI, 2827.

[2] Berichte, XXII, 426.

Reinheit durch Analyse jeweilen cotrolirt wurde,[1] betrug im Durchschnitt 28·5% mit der Minimalzahl von 23·9%. Wenn es sich darum handelt, das Kupfersalz zur Gewinnung von Glycocoll zu zerlegen, so empfiehlt es sich, dazu nicht Schwefelwasserstoff anzuwenden, da die Operation durch das Gelöstbleiben des Schwefelkupfers zu einer sehr unerquicklichen wird, sondern sich des farblosen Schwefelammoniums zu bedienen und nach Entfernung des Schwefelkupfers die Flüssigkeit einzudampfen. Die Entfernung der geringen Mengen von Schwefel, welche dem zurückbleibenden Glycocoll beigemengt erscheinen, gelingt ohne jede Schwierigkeit durch Umkrystallisiren. Das Glycocoll wird nach diesem Vorgang quantitativ aus dem Kupfersalz gewonnen.

Ein so dargestelltes, aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefälltes Präparat gab bei der Analyse 32·01% (berechnet: 32·00) Kohlenstoff und 6·77% (berechnet: 6·66) Wasserstoff.

II. Blätteriges Kupfersalz des Glycocolls.

Wir haben früher der Beobachtung Erwähnung gethan, dass beim Umkrystallisiren des Glycocollkupfers gelegentlich blauviolette, perlmutterglänzende Blättchen auftreten. Wir hielten dieselben anfangs für eine dem Glycocollkupfer beigemengte fremde Substanz, bis bei dem Versuche, eine grössere Menge dieser Blättchen neuerdings umzukrystallisiren, aus der heissen Lösung wieder die bekannten blauen Nadeln des gewöhnlichen Glycocollkupfers herausfielen und wir uns hiedurch und später durch die Analysen überzeugten, dass eine neue Form des Glycocollkupfers in den Blättchen vorliege. Wie wir wiederholt beobachten konnten, entsteht dieses blätterige Salz aus dem nadelförmigen dann, wenn zum Umkrystallisiren des Letzteren unzureichende Mengen von Wasser verwendet werden, wobei also eine gesättigte Lösung von Glycocollkupfer mit noch ungelöstem Glycocollkupfer erhitzt wird. Scheinbar geht das nicht gelöste Salz in die neue Form allmälig über. Durch rasches Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser gelang es unschwer, grössere

[1] Wir halten es für überflüssig, die zahlreichen Analysen, welche dabei ausgeführt wurden, einzeln anzuführen.

Mengen dieses schwerer löslichen Kupfersalzes frei von dem nadelförmigen Glycocollkupfer in solcher Reinheit zu erlangen, dass es der Analyse unterworfen werden konnte. Dabei ergab sich, dass es genau dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das nadelförmige Salz. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

I 0·5269 *g* des lufttrockenen Salzes verloren den grössten Theil ihres Wassers schon beim Stehen über Schwefelsäure, den Rest bei 110° C., im Ganzen 0·0423 *g*.

II 0·5193 *g* verloren bei 100° C. 0·0411 *g* Wasser.

Berechnet für $(C_2H_4NO_2)_2Cu+H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
7·86%	8·03%	7·93%

I. 0·3189 *g* bei 100° getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0·1097 *g* Wasser 0·2678 *g* Kohlensäure und 0·1212 *g* Kupferoxyd.

II. 0·4815 *g* bei 110° getrocknet, gaben 0·1801 *g* Kupferoxyd.

III. 0·4782 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·1789 *g* Kupferoxyd.

IV. 0·4872 *g* bei 105—110° getrocknet, gaben 0·1827 *g* Kupferoxyd.

V. 0·4224 *g* bei 110° getrocknet, gaben 50·05 cm^3 Stickstoff bei 16·8° C. und 737·5 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $(C_2H_4NO_2)_2Cu$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.
C	22·72%	22·91	—	—	—	—
H	3·79	3·83	—	—	—	—
N	13·25	—	—	—	—	13·43
Cu	29·92	30·03	29·84	29·85	29·92	—

Schon gelegentlich dieser Analysen zeigte es sich, dass das Krystallwasser, welches in dem blätterförmigen Salze in derselben Menge enthalten ist, wie in dem nadelförmigen, aus jenem leichter entweicht, als aus dem letzteren. Doch findet ein Verwittern beim Liegen an der Luft, wie es scheint, nicht leicht statt. Nach mehrtägigem Liegen gaben 0·5338 *g* des blätterigen Salzes noch immer 0·1829 *g* Kupferoxyd, entsprechend 27·33% Kupfer (für $[C_2H_4NO_2]_2Cu+H_2O$ berechnet: 27·57%).

Dass aus diesem blätterigen Salz das Krystallwasser leichter entweicht als aus dem gewöhnlichen Salz, ergab ein Versuch, bei dem beide Salze nebeneinander in demselben Trockenschrank auf 105—110° erhitzt wurden. Während das nadelförmige Salz erst 4·95% Wasser abgegeben hatte, war bei dem blätterigen Salz in der gleichen Zeit Gewichtsconstanz eingetreten unter einem Verlust von 7·83% Wasser (berechnet: 7·86%). Möglicherweise ist also das Glycocollkupfer dimorph; man könnte hier allerdings auch an Isomerieverhältnisse denken, doch wollen wir uns der Erörterung darüber hier enthalten.

III. Orthotolylglycocollcalcium.

$(C_9H_{10}NO_2)_2Ca + 3H_2O.$

In einer kurzen Mittheilung über die Gewinnung von Indol aus Phenylglycocoll[1] haben wir eine Calciumverbindung dieses Glycocolls beschrieben, welche uns damals als Ausgangsproduct diente. Da bis dahin über derartige Calciumverbindungen von aromatisch substituirten Glycocollen keine Angaben vorlagen, so haben wir auch von dem *o*-Tolylglycocoll und dem *α*-Naphtylglycocoll (s. u.) die Calciumsalze hergestellt. Der dabei eingehaltene Vorgang war ganz derselbe, wie wir ihn seinerzeit beschrieben haben.

Das *o*-Tolylglycocollcalcium stellt, aus Wasser umkrystallisirt, bis zolllange breite Nadeln von starkem Glanze dar, welche in Wasser ziemlich leicht, in verdünntem Weingeist schwerer, in absolutem Alkohol gar nicht löslich sind.

Eine Bestimmung des Krystallwassers war auch hier nicht ausführbar, da, sowie beim Phenylglycocollcalcium, bei höherer Temperatur Zersetzung eintrat, das Salz über Schwefelsäure anderseits nichts abgab. Die Analysen wurden desshalb mit lufttrockener Substanz ausgeführt, wobei sich ergab, dass das Salz drei Moleküle Wasser enthält. Die erhaltenen Zahlen waren folgende:

I. 0·3297 *g* gaben 0·6133 *g* Kohlensäure und 0·1964 *g* Wasser.

II. 0·3461 *g* gaben 21 *cm*³ Stickstoff bei 23·5° C. und 748 *mm* Barometerstand.

---

[1] Monatshefte für Chemie, X, 250.

III. 0·5767 *g* gaben 0·0784 *g* Calciumoxyd.

IV. 0·5346 *g* gaben 0·0722 *g* Calciumoxyd.

	Berechnet für $(C_9H_{10}NO_2)_2Ca+3H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	51·18%	50·71	—	—	—
H	6·16	6·61	—	—	—
N	6·63	—	6·77	—	—
Ca	9·48	—	—	9·71	9·65

Bei der trockenen Destillation mit Calciumformiat entsteht neben basischen Producten ein Körper, der in analoger Weise, wie wir es beim Indol beschrieben haben, aus dem Gemenge isolirt und in das Pikrat übergeführt wurde. Dieses glich ganz dem Indolpikrat und lieferte bei der Destillation mit wässerigem Ammoniak einen dem Indol im Aussehen und Verhalten völlig gleichenden Körper in farblosen Blättern. Wir zweifeln nicht, in diesem Product das bereits von Raschen[1] in geringer Menge erhaltene *o*-Tolindol (B. 1. Methylindol) in Händen gehabt zu haben. Die Ausbeute war bei diesem Indol jedoch nicht reich genug, um zu einer Darstellung in grösserem Masse anzuregen.

IV. α-Naphtylglycocoll.

Schon in unserer vor zwei Jahren erschienenen Abhandlung haben wir mitgetheilt, dass auch das α-Naphtylglycocoll, welches damals noch nicht bekannt war, eine Calciumverbindung liefert.[2] Wir hatten damals das α-Naphtylglycocoll in Fortsetzung unserer Versuche der Darstellung substituirter Glycocolle unter Mitwirkung von Natriumcarbonat[3] erhalten, indem wir α-Naphtylaminchlorhydrat mit Sodalösung zerlegten und mit einem Überschuss von Soda und Chloressigsäure kochten. Wir können uns ersparen, Weiteres über diesen Körper hier mitzutheilen, da seither von drei Seiten darüber berichtet worden ist.[4] Er zeigte die von den citirten Autoren angegebenen Eigenschaften, der Schmelzpunkt

[1] Ann. 239, S. 228.

[2] Monatshefte für Chemie, X, 251.

[3] Ebenda, IX, 727.

[4] S. C. A. Bischoff und O. Nastvogel, Berichte XXII, 1808, O. Jolles, ebenda, 2372 und O. Forte, ebenda, Ref. 731.

lag bei 192° C., die Analysen ergaben 71·79 und 71·36% Kohlenstoff (berechnet: 71·64), 5·72 und 5·66% Wasserstoff (berechnet: 5·47) und 7·17% Stickstoff (berechnet: 6·97).

Das Calciumsalz wurde erhalten durch Lösen von Naphtylglycocoll in wenig Ammoniak und Fällen mit Chlorcalcium in der Hitze. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Wasser oder verdünntem Weingeist umkrystallisirt, wobei das Salz in der Form farbloser Büschel von breiten Nadeln erhalten wurde. Auch hier war eine besondere Bestimmung des Krystallwassers nicht durchführbar. Die Analysen der lufttrockenen Substanz ergaben:

I. 0·2427 *g* gaben 0·5190 *g* Kohlensäure und 0·1203 *g* Wasser.
II. 0·3130 *g* gaben 0·0359 *g* Calciumoxyd.
III. 0·3407 *g* gaben 0·0396 *g* Calciumoxyd.
IV. 0·3533 *g* gaben 0·0403 *g* Calciumoxyd.

	Berechnet für $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Ca+3H_2O$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	58·30%	58·32%	—	—	—
H	5·26	5·50	—	—	—
Ca	8·09	—	8·19	8·30	8·15

Das Kupfersalz des α-Naphtylglycocolls wurde durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Glycocolls mit wässerigem Kupferacetat in Form eines unscheinbaren dunkelbraunen Pulvers gewonnen, welches aus mikroskopischen Blättchen und kugeligen Krystallaggregaten bestand. Die lufttrockene Substanz ergab bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0·3268 *g* gaben 0·1345 *g* Wasser, 0·7417 *g* Kohlensäure und 0·0553 *g* Kupferoxyd.
II. 0·2572 *g* gaben 13·8 cm^3 Stickstoff bei 11·1° C. und 742·5 *mm* Barometerstand.
III. 0·4191 *g* gaben 0·0708 *g* Kupferoxyd.

	Berechnet für $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Cu$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	62·18%	61·90	—	—
H	4·32	4·57	—	—
N	6·04	—	6·25	—
Cu	13·64	13·50	—	13·48

Bei der trockenen Destillation des α-Naphtylglycincalciums mit Calciumformiat und Behandeln des Destillates in der schon beschriebenen Weise wurde ein in schönen farblosen Blättchen krystallisirender Körper erhalten, welcher im Allgemeinen sehr ähnlich dem von Schlieper[1] beschriebenen α-Naphtindol ist, sich jedoch durch das Ausbleiben der Reaction mit Wasserstoffsuperoxyd, sowie durch seinen Schmelzpunkt davon unterschied; der letztere lag bei 163°[2] und es gelang trotz wiederholten Umkrystallisirens aus verdünntem Weingeist, sowie durch Sublimiren nicht, denselben zu erhöhen.

V. Phenylglycin-*p*-Carbonsäure.

$C_9H_9NO_4$.

Analog der Darstellung der Phenylglycin-*o*-Carbonsäure konnte die entsprechende Paraverbindung erhalten werden, indem 25 *g* *p*-Amidobenzoësäure, 20·6 *g* Chloressigsäure, 32·8 *g* kohlensaures Natrium in 1 *l* Wasser mehrere Stunden hindurch gekocht wurden. Die erkaltete Lösung liess beim Ansäuern reichliche Mengen (30·2 *g*) eines sandigen, gelben Pulvers fallen, welches unter Anwendung von viel Wasser umkrystallisirt und als gelblich gefärbtes Krystallmehl erhalten werden konnte. Dasselbe ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 219—221° C.

Die Analyse der bei 105—110° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0·3244 *g* gaben 0·1383 *g* Wasser und 0·6633 *g* Kohlensäure.

II. 0·3937 *g* gaben 25 cm^3 Stickstoff bei 9° C. und 744·4 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $C_9H_9NO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	55·38%	55·76	—
H	4·61	4·74	—
N	7·18	—	7·48

[1] Ann. 239, S. 235.

[2] Schlieper fand bei seinem α-Naphtindol 174—175°.

Barynmsalz $C_9H_7NO_4Ba+4H_2O$. Durch Auflösen der Säure in der nöthigen Menge Ammoniakflüssigkeit und Fällen mit Chlorbaryum, Abfiltriren des Niederschlages, Waschen desselben mit Wasser, Auflösen in heissem Wasser, Fällen der erkalteten Lösung mit etwas Alkohol und neuerliches Auswaschen mit Wasser wurde dieses Salz in der Form eines weissen krystallinischen Pulvers erhalten.

Das Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·3564 *g* gaben lufttrocken 0·2045 *g* schwefelsauren Baryt.

II. 0·3157 *g* der lufttrockenen Substanz verloren bei 100 bis 110° C. 0·0556 *g* Wasser und gaben 0·1534 *g* kohlensauren Baryt.

	Berechnet für $C_9H_7NO_4Ba+4H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	17·91%	—	17·61
Ba	34·08	33·73	33·79

Das Calciumsalz der Phenylglycin-*p*-Carbonsäure, $C_9H_7NO_4Ca+3H_2O$, wurde in ähnlicher Weise wie das Barynmsalz aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch Zusatz von Chlorcalcium und Essigsäure gefällt, abgesaugt, gewaschen, in heissem Wasser gelöst, filtrirt, nach längerem Stehen mit Alkohol gefällt und mit Wasser gewaschen. Es stellt ein krystallinisches weisses Pulver dar, welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist.

0·5876 *g* des lufttrockenen Salzes verloren bei 100—110° C. 0·1092 *g* Wasser und gaben 0·1112 *g* Calciumoxyd.

	Berechnet für $C_9H_7NO_4Ca+3H_2O$	Gefunden
H_2O	18·81%	18·61
Ca	13·94	13·54

Das Kupfersalz, $C_9H_7NO_4Cu$, wurde durch Fällen der Ammoniakverbindung mit viel Kupfersulfat als dunkelgrüner, amorpher Niederschlag gewonnen, der gut gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde.

0·4725 *g* gaben 0·1472 *g* Kupferoxyd.

	Berechnet für $C_9H_7NO_4Cu$	Gefunden
Cu....	24·67%	24·85%

Ersetzt man die *p*-Amidobenzoësäure durch die Metaverbindung in der Absicht, eine Phenylglycin-*m*-Carbonsäure auf dem gleichen Wege zu erhalten, so entsteht nicht die erwartete Verbindung als Hauptproduct, sondern eine bei 210—212° schmelzende Säure von der Formel $C_{11}H_{11}NO_6$, welche wahrscheinlich als *m*-Carbonsäure der Phenyldiglycolamidsäure anzusehen ist.

Zur Kenntniss einiger vom Isobutyraldehyd derivirender zweiwerthiger Alkohole

von

Edm. Swoboda und **W. Fossek.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Durch Einwirkung von Kalilauge auf Isobutyraldehyd hat Einer von uns das Diisopropyläthylenglycol erhalten [1] und später [2] gezeigt, dass in ähnlicher Weise krystallisirte Körper entstehen, wenn man Kalilauge auf Gemische von Isobutyraldehyd mit anderen Aldehyden einwirken lässt. Über das Diisopropylglycol und einige Derivate desselben wurde bereits seinerzeit ausführlich berichtet. Wir haben nun auch die bei Einwirkung von Kalilauge auf ein Gemisch von Isobutyraldehyd mit anderen Aldehyden entstehenden Körper näher studirt, welche sich als dem Diisopropylglycol analog constituirte Glycole erwiesen haben, in denen eine Isopropylgruppe durch andere Alkoholradicale ersetzt ist.

Den Gegenstand unserer bezüglichen Untersuchungen bildeten:

Das Methylisopropyläthylenglycol:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3{-}CH.OH \\ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!\!>\! CH{-}CHOH \end{array}$$

aus Acet- und Isobutyraldehyd;

---

[1] Monatshefte, 1883, S. 663.

[2] Monatshefte, 1884, S. 119.

das Isobutylisopropyläthylenglycol:

$$\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\right\rangle CH-CH_2-CHOH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\left.\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\right\rangle CH-CHOH \end{array}$$

aus Isovaler- und Isobutyraldehyd;

das Phenylisopropyläthylenglycol:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad C_6H_5-CHOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \left.\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\right\rangle CH-CHOH \end{array}$$

aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd.

Die untersuchten Körper sind ihrer Entstehungsweise und ihrem chemischen Verhalten nach den Pinakonen sehr ähnlich. Ihre Analogie mit dieser Körperclasse tritt namentlich in dem Verhalten gegen Schwefelsäure hervor, unter deren Einwirkung sie sich — wie die Pinakone — in wasserärmere Substanzen (Pinakoline) überführen lassen.

Entstehungsweise und Eigenschaften der vom Isobutyraldehyd derivirenden gemischten Glycole.

Entsprechend dem beim Diisopropylglycol befolgten Verfahren wurden in 200 *g* alkoholischer Kalilauge ein im Verhältniss von 1 Molekül zu 1 Molekül hergestelltes Gemisch von 50 *g* Isobutyraldehyd und 60 *g* Valeraldehyd partienweise eingetragen. Die Flüssigkeiten erwärmten sich hiebei schwach — die Temperatur stieg nicht über 40° — und färbten sich allmälig röthlich. Nach Vollendung der Reaction und Verschwinden des Aldehydgeruches — was nach circa zweistündigem Stehen der Fall ist — wurde der überschüssige Alkohol am Wasserbade fast vollständig abdestillirt. Beim Verdünnen der im Kolben verbleibenden Reactionsproducte mit Wasser schied sich ein braun gefärbtes Öl an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Nun wurde mit Äther ausgeschüttelt, nach dem Verjagen des Äthers das jetzt dickflüssige Öl im evacuirten Raum durch Erhitzen auf 100° von

noch anhängendem Äther, Alkohol und Wasser befreit und dann destillirt. Die Hauptmenge des Öles ging unter circa 18 *mm* Druck bei 135--140° als eine dicke, fast farblose Flüssigkeit über, welche in der Vorlage nach kurzer Zeit zu einem gelblich gefärbten Krystallkuchen erstarrte. In der Destillirblase hinterblieben hochsiedende dunkelgefärbte Condensationsproducte, auf deren weitere Untersuchung verzichtet wurde. Behufs Entfernung des die gelbliche Färbung bedingenden anhängenden Condensationsproductes wurde die Krystallmasse partienweise mit der circa 40fachen Menge Wasser unter öfterem Umschütteln bis zur vollständigen Auflösung gekocht und die Flüssigkeit heiss durch ein Filter gegossen. Hiebei bleiben die verunreinigenden öligen Antheile am Filter, während sich aus dem Filtrate -- beim langsamem Erkalten der Flüssigkeit allmälig, beim Kühlen in Eiswasser sofort — das Glycol in Form feiner weisser Krystallnadeln ausscheidet. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle — durch Absaugen am Platinconus von der Flüssigkeit getrennt, zwischen Fliesspapier abgepresst und auf der Thonplatte getrocknet — stellen ganz reines Isopropylisobutylglycol dar.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·2337 *g* Substanz gaben 0·2651 *g* H_2O und 0·5762 *g* CO_2.
II. 0·2629 *g* „ „ 0·2965 *g* „ „ 0·6536 *g* „

Auf 100 Theile:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{20}O_2$
	I	II	
C	67·24	67·80	67·50
H	12·60	12·53	12·50

Das Isobutylisopropyläthylenglycol besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch und einen kühlenden pfeffermünzähnlichen Geschmack. Es löst sich leicht in Äther und Alkohol, wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser. Beim Abkühlen der heissen wässerigen Lösung scheidet es sich in Form feiner Krystallnadeln, beim langsamen Verdunsten der gesättigten ätherischen Lösung in Form grosser säulenförmiger Krystalle ab. Es schmilzt bei 79—80° und destillirt bei 231—232°.

Um die bei der Reaction entstandenen Säuren zu bestimmen, wurde die kalische Lösung derselben — nach dem Ausschütteln

mit Äther — mittelst Phosphorsäure angesäuert und unter Ersatz des übergehenden Wassers so lange destillirt, als das Destillat noch sauer reagirte.

Nachdem sich an der Oberfläche der vereinigten Destillationsflüssigkeiten kleine Mengen eines farblosen Öles ausgeschieden hatten, so wurden, um eventuell dieses zu isoliren, die vereinigten Destillate mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und bis auf circa $^1/_4$ des Ganzen abdestillirt. Das Destillat, mit Äther ausgeschüttelt, ergab kleine Mengen eines farblosen, neutralen Öles, auf dessen nähere Untersuchung wegen zu geringer Ausbeute verzichtet werden musste.

Von dem Destillationsrückstand, welcher die Natronsalze der bei der Reaction entstandenen Säuren enthielt, wurden durch partielle Absättigung mit titrirter Schwefelsäure und nachherige Destillation fünf Fractionen gewonnen und von der ersten ($^1/_{10}$) und letzten ($^1/_{10}$) Fraction die Silbersalze hergestellt.

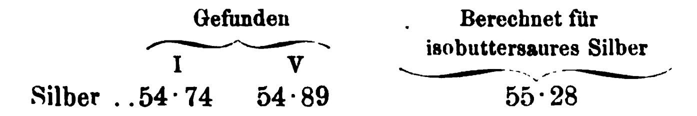
I. Fraction:

0·1845 *g* trockenes Salz gaben nach dem Glühen 0·101 metallisches Silber.

V. Fraction:

0·2851 *g* trockenes Salz gaben nach dem Glühen 0·1565 *g* metallisches Silber.

In 100 Theilen:



	Gefunden I	Gefunden V	Berechnet für isobuttersaures Silber
Silber	54·74	54·89	55·28

Es war demnach bei der Reaction nur Isobuttersäure gebildet worden. Um nun noch festzustellen, dass nicht Buttersäure, sondern Isobuttersäure entstanden war, wurde die Säure aus der Mittelfraction ($^6/_{10}$) nach entsprechender Concentration durch Schwefelsäure abgeschieden, mittelst wässerigem Natriumphosphat gewaschen und durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Die so erhaltene saure Flüssigkeit destillirte bei 153—155° und zeigte somit den Siedepunkt fast reiner Isobuttersäure. Aus dem Destillate wurde durch Absättigung mit Calciumcarbonat das Kalksalz dargestellt.

I. 0·5167 g der nach dem Waschen mit Wasser durch Abpressen zwischen Filtrirpapier getrockneten Krystalle gaben nach dem Glühen 0·0967 g CaO, welchem 0·06907 g Ca entsprechen.

II. 1·0334 g der ebenso behandelten Substanz gaben beim Trocknen bis zum constanten Gewicht bei 135° 0·3017 g Wasser ab und lieferten nach dem Glühen 0·1958 g CaO, demgemäss 0·1398 g Ca.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für Calciumisobutyrat + $5H_2O$
Calcium	13·36	13·52	13·12
Wasser	—	29·20	29·60

Hiemit erscheint demnach festgestellt, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemisch von Isobutyraldehyd und Valeraldehyd neben Glycol nur Isobuttersäure entstanden war, die Reaction demnach nach folgender Gleichung verlaufen dürfte:

$$\begin{array}{lcccccl}
CH_3\ CH_3 & & & & CH_3\ CH_3 & & \\
\quad\diagdown & & & & \quad\diagdown\diagup & & \\
\quad CH & & & & \quad CH & & \\
\quad COH & & CH_3\ CH_3 & & \quad CHOH & & CH_3\ CH_3 \\
 & & \diagdown & & & & \diagdown\diagup \\
\quad COH & + & CH & + KOH = & \quad CHOH & + & CH \\
\quad CH_2 & & COH & & \quad CH_2 & & COOK \\
\quad CH & & & & \quad CH & & \\
\quad\diagdown & & & & \quad\diagdown & & \\
CH_3\ CH_3 & & & & CH_3\ CH_3 & &
\end{array}$$

Bei einer quantitativen Ausführung im Sinne dieser Gleichung, wobei wir 30 g Isobutyraldehyd (2 Moleküle) und 21 g Valeraldehyd (1 Molekül) in Verwendung nahmen, erhielten wir statt der berechneten 38·8 g $C_9H_{20}O_2$ 34·5 g dieses Körpers in fast ganz reinem Zustande und statt 21·8 g Isobuttersäure circa 19 g. Während bei dem ersten Versuche hochsiedende Condensationsproducte (wohl des Valeraldehyds) in grösserer Menge entstanden

waren, bildeten sich bei dem letzten Versuche nur wenige Tropfen eines braunen dickflüssigen Öls, das nach dem Abdestilliren des Glycols in der Blase zurückblieb.

Der vorstehend beschriebene Reactionsverlauf, bei welchem die Wechselwirkung von 2 Molekülen Isobutyr- und 1 Molekül Valeraldehyd zur Bildung des gemischten Glycols führte, legte die Vermuthung nahe, dass sich vielleicht bei Verwendung von 2 Molekülen Isovaler- und 1 Molekül Isobutyraldehyd entweder ein dem Valeraldehyd entsprechendes Diisobutylglycol neben Isobuttersäure oder das gemischte Glycol neben Isovaleriansäure erhalten lassen werden.

Bei einem dementsprechend mit 16 *g* Isobutyraldehyd (1 Molekül) und 38 *g* Valeraldehyd (2 Moleküle) in analoger Weise durchgeführten Versuche konnten durch Fractioniren der von der kalischen Lösung der Säuren getrennten Reactionsproducte neben unverändertem Valeraldehyd und höher siedenden Condensationsproducten allerdings grössere Mengen eines krystallisirten Körpers erhalten werden.

Die bei 225—235° gewonnene Fraction erstarrte nämlich in der Vorlage zu einer compacten, durch anhängendes Condensationsproduct gelblich gefärbten Krystallmasse, welche — aus Wasser umkrystallisirt — feine weisse Krystallnadeln darstellte, deren Schmelzpunkt mit 80° bestimmt wurde.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·3068 *g* Substanz gaben 0·3465 *g* H_2O und 0·7615 *g* CO_2.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}O_2$
Wasserstoff	12·54	12·50
Kohlenstoff	67·69	67·50

Es war demnach auch hier Isopropylisobutylglycol gebildet worden.

Um nun noch festzustellen, welche Säuren bei der Reaction entstanden waren, wurde die kalische Lösung derselben nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure unter zeitweiligem Wasserzusatz bis zum Verschwinden der sauren Reaction der übergehenden Flüssigkeit destillirt, das Destillat mit gestellter Kali-

lauge neutralisirt (verbraucht wurden 100 cm^3 Normallauge) und nun durch successive Absättigung mit titrirter Schwefelsäure fünf Fractionen gewonnen. Von der ersten ($^1/_5$) und letzten ($^1/_5$) Fraction wurden die Silbersalze dargestellt.

I. Fraction:

0·3205 *g* trockenes Salz gaben nach dem Glühen 0·1765 *g* metallisches Silber.

V. Fraction:

0·3153 *g* trockenes Salz gaben nach dem Glühen 0·1737 *g* metallisches Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für Silberisobutyrat
	I.	V.	
Silber	55·07	55·08	55·28

Die zur Neutralisation der freien Säuren verbrauchten 100 cm^3 Normallauge entsprechen 8·8 *g* Isobuttersäure. Den bei dem Versuche verwendeten 16 *g* Isobutyraldehyd würde (im Sinne von 2 Molekül Isobutyraldehyd zu 1 Molekül Isovaleraldehyd wirkend) die Bildung von 9·7 *g* Isobuttersäure entsprechen.

Daraus folgt, dass auch in diesem Falle trotz des Überschusses von Valeraldehyd die Reaction in demselben Sinne wie im vorhergehenden Versuche verlaufen ist.

In ähnlicher Weise wie das Isopropylisobutyläthylenglycol erhält man durch Einwirkung von alkoholischem Kali aus Acet- und Isobutyraldehyd das Methylisopropyläthylenglycol und aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd das Phenylisopropyläthylenglycol.

Beide Körper entstehen in ziemlich geringer Ausbeute neben anderen hochsiedenden, theils öligen, theils harzigen Condensationsproducten.

Das Methylisopropyläthylenglycol $C_6H_{14}O_2$ stellt bei Zimmertemperatur eine dicke, wasserklare Flüssigkeit dar, mit eigenthümlichem Geruch und schwach brennendem Geschmack, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Es siedet bei 206

bis 207° und erstarrt bei einer dem Nullpunkte naheliegenden Temperatur zu einem compacten weissen Krystallkuchen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·3166 *g* Substanz gaben 0·7113 *g* CO_2 und 0·3429 *g* H_2O.

Dem entsprechen in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}O_2$
Wasserstoff......	12·03	11·86
Kohlenstoff......	61·27	61·01

Das Phenylisopropyläthylenglycol $C_{11}H_{16}O_2$ stellt aromatisch riechende weisse Krystalle dar, leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Es schmilzt bei 81—82° und destillirt bei gewöhnlichem Druck bei 286—287°.

Bei der Elementaranalyse gaben:

0·2730 *g* Substanz 0·7325 *g* CO_2 und 0·2235 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$
Wasserstoff......	9·09	8·88
Kohlenstoff......	73·17	73·33

Acetylverbindungen.

Waren die oben beschriebenen Körper, wie sich aus der Analogie mit dem Diisopropylglycol vermuthen liess, als zweiwerthige Alkohole aufzufassen, so mussten sich aus denselben Diacetate darstellen lassen. Dies gelingt in der That ohne Schwierigkeit, wenn man die Substanzen mit dem dreifachen Moleculargewicht Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren 18 Stunden lang einer Temperatur von 200° aussetzt. Die so erhaltenen Reactionsflüssigkeiten wurden durch Erhitzen auf 100° im evacuirten Raum unter Durchstreichen von Luft von unverändertem Essigsäureanhydrid befreit und nun unter gewöhnlichem Druck destillirt. Hiebei sind in allen Fällen sofort die entsprechenden Acetylproducte rein und fast quantitativ erhalten worden.

Die Acetylverbindung des Methylisopropylglycols ist eine farblose, schwach esterartig riechende Flüssigkeit, welche bei 220° siedet.

Elementaranalyse:

0·2586 *g* Substanz gaben 0·5621 *g* CO_2 und 0·0207 *g* H_2O.

Dem entsprechen in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$
Wasserstoff	8·89	8·91
Kohlenstoff	59·28	59·40

Acetylbestimmung:

0·6235 *g* Substanz in Alkohol gelöst und durch 50 cm^3 $^1/_4$-Normalkalilauge unter Erwärmen am Wasserbade verseift, brauchten zur Neutralisation 7·5 cm^3 $^1/_4$-Normalsalzsäure. Zur Verseifung wurden demnach 42·5 cm^3 der Kalilauge verwendet. Für die Diacetylverbindung berechnen sich 42·2 cm^3.

Der Essigester des Isopropylisobutyläthylenglycols stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche unter gewöhnlichem Druck bei 240—242° destillirt.

Elementaranalyse:

0·2521 *g* Substanz gaben 0·5885 *g* CO_2 und 0·2236 *g* H_2O.

Dem entsprechen in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{22}O_4$
Wasserstoff	9·85	9·83
Kohlenstoff	63·70	63·93

Acetylbestimmung:

0·6023 *g* Substanz in alkoholischer Lösung mit 50 cm^3 $^1/_4$-Normalkalilauge verseift, brauchten zur Neutralisation 19·7 cm^3 $^1/_4$-Normalsalzsäure. Zur Verseifung wurden demnach 30·3 cm^3 $^1/_4$-Normalkalilauge verwendet. Für die Diacetylverbindung berechnen sich 30·1 cm^3.

Der Essigester des Phenylisopropyläthylenglycols stellt eine compacte weisse Krystallmasse dar, welche bei 55° schmilzt und bei 295—297° siedet.

Elementaranalyse:

0·2430 *g* Substanz gaben 0·6047 *g* CO_2 und 0·1695 *g* H_2O.

Hieraus ergibt sich für 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{30}O_4$
Wasserstoff	7·75	7·57
Kohlenstoff	67·86	68·18

Acetylbestimmung:

0·6026 *g* Substanz in alkoholischer Lösung mit 30·9 cm^3 $^1/_4$-Normalkalilauge verseift, brauchten zur Neutralisation 12·3 cm^3 $^1/_4$-Normalsalzsäure. Zur Verseifung wurden demnach 18·6 cm^3 $^1/_4$-Kalilauge verwendet. Für die Diacetylverbindung berechnen sich 18·2 cm^3.

Es waren somit in allen Fällen in glatter Reaction die Diacetate entstanden und sind hiemit die untersuchten Substanzen als zweiwerthige Alkohole charakterisirt.

Verhalten gegen Schwefelsäure.

Die Analogie der vom Isobutyraldehyd derivirenden zweiwerthigen Alkohole mit den Pinaconen tritt am Deutlichsten hervor in dem Verhalten dieser Körper zu Schwefelsäure. In ähnlicher Weise nämlich, wie die Pinakone unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel Pinakoline bilden, sind auch die erwähnten Körper befähigt, bei Behandlung mit Schwefelsäure in um ein Wassermolekül ärmere, zum Theil campherartig riechende Substanzen überzugehen.

Aus dem Diisopropyläthylenglycol hat Einer von uns durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zwei Pinakoline erhalten, ein niedriger siedendes, campherähnlich riechendes und ein höher siedendes, fast geruchloses. Um zu untersuchen, ob auch die gemischten Glycole in ähnliche Substanzen sich umwandeln lassen, erhitzten wir — in Anwendung des beim Diisopropylglycol befolgten Verfahrens — 10 *g* Isopropylisobutylglycol mit verdünnter Schwefelsäure (1 H_2SO_4 : 3 H_2O) circa $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler, schüttelten die erhaltene braungefärbte Flüssigkeit mit Äther aus, wuschen mit sodahältigem Wasser bis

zum Verschwinden der saueren Reaction die abgehobene Ätherlösung und trockneten die nach dem Abdestilliren des Äthers erhaltene schwach nach Campher riechende Flüssigkeit mit Chlorcalcium. Beim Fractioniren konnten nur wenige Tropfen eines campherähnlich riechenden Körpers erhalten werden, während die Hauptmasse bei 274° als eine farblose Flüssigkeit überdestillirte, welche keinen eigenthümlichen Geruch zeigte.

Der Elementaranalyse unterworfen, gaben:

0·2862 *g* der bei 274° siedenden Flüssigkeit 0·7962 *g* CO_2 und 0·333 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_9H_{18}O$
Wasserstoff	12·96	12·67
Kohlenstoff	75·87	76·03

Es war demnach bei dem befolgten Verfahren der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure unter Erhitzen fast ausschliesslich das dem höhersiedenden (β)Pinakolin der Diisopropylglycols entsprechende Derivat des Isopropylisobutylglycols gebildet worden. Durch eine Modification des Verfahrens — indem wir concentrirte Schwefelsäure bei erniedrigter Temperatur auf das Glycol einwirken liessen — ist es uns gelungen, auch das niedriger siedende, campherartig riechende Isomere in reichlicher Menge darzustellen. Wir verfuhren hiebei wie folgt:

Zu der in einem mit Eiswasser gekühlten Kolben befindlichen Substanz wurde concentrirte Schwefelsäure so lange tropfenweise zufliessen gelassen, bis sich Alles zu einem dunkelbraunen, syrupdicken Brei gelöst hatte. Die erhaltene dickflüssige Masse wurde nun gleichfalls unter Eiskühlung in die circa 20-fache Menge Wasser unter häufigem Umschütteln in dünnem Strahle eingegossen, wobei sich ein bräunlich gefärbtes Öl an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelte und sich alsbald ein intensiver Camphergeruch bemerkbar machte. Nachdem Alles eingetragen war, wurde die in einem Kolben befindliche Flüssigkeit der Destillation unterworfen, wobei mit den ersten Antheilen des überdestillirenden Wassers auch das entsta
überging.

Das Destillat wurde in längeren unten zugeschmolzenen Glasröhren aufgefangen und das an der Oberfläche angesammelte, gelblich gefärbte, leicht bewegliche Öl mittelst Pipette abgehoben. Die von der Ölschicht getrennten wässerigen Flüssigkeiten destillirten wir nochmals, wobei noch in Lösung befindliche geringere Mengen des Productes gewonnen wurden. Das so erhaltene Öl, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt, erwies sich der Hauptmenge nach als eine bei 150° constant siedende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, campherartigem Geruche.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·2877 *g* Substanz gaben 0·8006 *g* CO_2 und 0·3226 *g* H_2O.

Dem entsprechen in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{18}O$
Wasserstoff	12·46	12·67
Kohlenstoff	75·88	76·03

Bei der Destillation des durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte auf Isopropylisobutylglycol entstandenen Productes stieg das Thermometer alsbald auf 150° und destillirte bei dieser Temperatur constant der campherartig riechende Körper über, während in der Destillationsblase ein übrigens unbedeutender Harzrückstand hinterblieb. Eine Fraction, deren Siedepunkt dem zuerst beschriebenen, geruchlosen Pinakolin entsprochen hätte, konnte nicht erhalten werden.

Während demnach bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure in der Hitze nur das höher siedende geruchlose (β) Pinakolin gebildet wird, entsteht bei Verwendung von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte ausschliesslich das campherartig riechende (α) Pinakolin.

Als wir concentrirte Schwefelsäure bei Zimmertemperatur auf das Glycol einwirken liessen und im Übrigen mit der erhaltenen, nach schwefeliger Säure riechenden, syrupdicken Flüssigkeit wie oben verfuhren, liess sich das von den wässerigen Destillaten getrennte, bräunlich gefärbte Öl in zwei Hauptfractionen spalten, deren eine bei 150° überging und den campherartigen Geruch besass, während die andere geruchlose bei 274°

überging. Es waren somit unter diesen Umständen beide Pinakoline entstanden.

Der erwähnte Reactionsverlauf bei der Bildung der beiden Pinakoline legte die Vermuthung nahe, dass sich aus dem niedriger siedenden Pinakolin durch die Einwirkung der Schwefelsäure das höhersiedende bilde und sich demnach jenes in dieses überführen lassen werde. Die diesbezüglich durchgeführten Versuche — wie Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze und Erhitzen mit Chlorzink in zugeschmolzenen Röhren — ergaben durchwegs negative Resultate. Wir erhielten in allen Fällen wieder unverändertes α-Pinakolin.

Moleculargrösse der vom Isopropylisobutyläthylenglycol derivirenden Pinacoline.

Um die Moleculargrösse der erwähnten Pinakoline festzustellen, bestimmten wir die Dichte der bei der Temperatur des siedenden Anilins vergasten Substanzen.

Dampfdichte des α-Pinakolins.

Zur Bestimmung derselben benützten wir die V. Meyer'sche Luftverdrängungsmethode.

I. Gewicht der Substanz . . . . 0·0568 *g*
Luftvolum (feucht) . . . . 9·44 cm^3
Temperatur . . . . 14°
Tension des Wasserdampfes bei 14° . . 11·88 *mm*
Barometerstand . . . . 746·7 *mm*

II. Gewicht der Substanz . . . . 0·0845 *g*
Luftvolum . . . . 14·1 cm^3
Temperatur . . . . 14°
Tension des Wasserdampfes . . . . 11·88 *mm*
Barometerstand . . . . 747·7 *mm*

Daraus ergibt sich die Dampfdichte für H = 1

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
	71	72·01	72·40
Moleculargewicht . . .	142	144·02	144·8

Dampfdichte des β-Pinakolins.

Die Bestimmung derselben wurde nach der Hofmann'schen Methode mit der Brühl'schen Modification durchgeführt.

I. Gewicht der Substanz .... 0·0677 *g*
Volum des Dampfes ....160·32 cm^3
Temperatur des Dampfes ....180°
Depression .... 41·5 *mm*

II. Gewicht der Substanz .... 0·0410 *g*
Volum des Dampfes ....157·39 cm^3
Temperatur des Dampfes ....180°
Depression .... 25·8 *mm*

Hieraus ergibt sich die Dampfdichte für H = 1

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
	73·0	146·10	141·77
Moleculargewicht	142·0	292·2	283·54

Die empirische Formel des α-Pinakolins ist demnach $C_9H_{18}O$, während dem β-Pinacolin die doppelte Molecularformel $C_{18}H_{36}O_2$ zukommt.

Aus dem Methylisopropyläthylenglycol erhielten wir durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ($1H_2SO_4 : 2H_2O$) auf dem Rückflusskühler und Ausschütteln mit Äther eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche bei 210° destillirte.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·3146 *g* Substanz gaben 0·8327 *g* CO_2 und 0·3408 *g* H_2O.

Dem entspricht in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O$
Kohlenstoff	72·18	72·00
Wasserstoff	12·03	12·03

Die nach der Hofmann'schen Methode mit Brühl's Modification bei der Temperatur des siedenden Anilins durchgeführte Dampfdichtebestimmung ergab die nachstehenden Resultate:

Gewicht der Substanz............... 0·0721 *g*
Volum des Dampfes................163·6 *cm*³
Temperatur des Dampfes............180°
Depression........................ 65·5 *mm*

Hieraus ergibt sich die Dampfdichte H = 1

	Berechnet	Gefunden
	50	96·44
Moleculargewicht ...	100	19·288

Der entstandene Körper ist demnach als das β-Pinakolin des Methylisopropylglycols zu bezeichnen und entspricht der empirischen Formel $C_{12}H_{24}O_2$.

Bei Behandlung mit concentrirtem H_2SO_4 in der Kälte erhielten wir zwar geringe Mengen eines eigenthümlich riechenden, flüchtigen Öles, welches wohl das gesuchte α-Pinakolin des Methylisopropylglycols gewesen sein dürfte. Auf die Darstellung einer zur Analyse ausreichenden Menge dieses Körpers, sowie auch auf die Untersuchung der für das Phenylisopropyläthylenglycol der Analogie nach wahrscheinlichen Pinakoline mussten wir verzichten, da uns nicht mehr genügend Materiale zur Verfügung stand, um brauchbare Mengen der wie erwähnt nur in geringer Ausbeute entstehenden Muttersubstanzen herzustellen. Wir beschränkten uns daher darauf, aus dem noch erübrigten Isobutyraldehyd eine Quantität Diisopropylglycol darzustellen, um auch die Moleculargrösse der bereits früher von Einem von uns aus diesem erhaltenen zwei Pinakoline kennen zu lernen.

Das niedriger siedende α-Pinakolin erhielten wir in reichlicher Menge (von 10 *g* Glycol 7 *g* Pinakolin) durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, das höher siedende β-Pinakolin durch Erhitzen des Glycols mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Dampfdichte des α-Pinakolins, welches eine campherartig riechende, bei 120—122° siedende Flüssigkeit darstellt, bestimmten wir nach der V. Meyer'schen Methode:

Gewicht der Substanz............... 0·1040 *g*
Luftvolum (feucht)................. 19·5 *cm*³
Temperatur......................... 20°
Tension des Wasserdampfes......... 17·36 *mm*
Barometerstand....................753·(

Für die Dampfdichte H = 1 ergibt sich:

	Berechnet	Gefunden
	64	65·37
Moleculargewicht...	128	130·74

Die Dampfdichte des β-Pinakolins, Sp. 160—162°, nach Hofmann's Methode mit der Brühl'schen Modification bestimmt, ergibt sich aus folgenden Werthen:

Gewicht der Substanz.............. 0·0811 *g*
Volum des Dampfes ....161·3 cm^3
Temperatur des Dampfes...........180°
Depression .... 55·5 *mm*

Die Dampfdichte für H = 1

	Berechnet	Gefunden
	64	127·21
Moleculargewicht...	128	254·42

Analog den Pinakolinen des Isobutylisopropylglycols ist die empirische Formel des α-Pinakolins des Diisopropylglycols demnach $C_8H_{16}O$, während das β-Pinakolin die verdoppelte Molecularformel $C_{16}H_{32}O_2$ aufweist.

Über die aus der Einwirkung von Blausäure auf ungesättigte Aldehyde hervorgehenden Verbindungen

(I. Mittheilung)

Einwirkung von Blausäure auf Methyläthylacrolein

von

Gustav Johanny.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Die Anlagerung von Blausäure an Aldehydmoleküle, welche in der aliphatischen Reihe, in der Gruppe der Zuckerarten und in der Classe der aromatischen Aldehyde in so vielen Fällen durch das entsprechende Cyanhydrin hindurch zu α-hydroxylirten Carbonsäuren geführt hat, ist in der Gruppe der ungesättigten Aldehyde bisher nicht eben eingehend studirt worden.

Es liegen nur wenige Angaben von Gautier und Crommydis, sowie von C. A. Lobry de Bruyn vor über die Addition von Cyanwasserstoffsäure zu Acrolein, sowie zu Crotonaldehyd.

Die ersteren haben ein Additionsproduct aus Blausäure und Acrolein erhalten,[1] aus welchem sie eine krystallisirte Platinverbindung zu gewinnen vermochten. Über die Natur dieser Substanz theilen sie nichts Näheres mit.

Lobry de Bruyn beobachtete, dass Cyanwasserstoffsäure mit Acrolein,[2] ebenso wie mit Crotonaldehyd[3] sich nur sehr langsam vereinigt. Er konnte das entstandene Cyanhydrin in keinem

---

[1] Bull. Soc. chim. de Paris, 1876. XXV, 481.
[2] Rec. trav. chim. de Pays-Bas, 1885, 4, 221.
[3] Bull. Soc. chim. de Paris, 1884, t. 42, 159.

Falle in reinem Zustande isoliren, erhielt aber durch Wechselwirkung desselben mit starker Salzsäure in dem einen Falle eine ungesättigte Oxysäure, die Äthenylglycolsäure $CH_2 = CH.CHOH.COOH$, im anderen Falle eine ungesättigte Oxyvaleriansäure, die Propenylglycolsäure $CH_3CH = CH.CHOH.COOH$. Die Säuren wurden in Form krystallisirbarer Salze analysirt.

Von Lobry de Bruyn ist zwar eine Fortsetzung seiner Untersuchungen in Aussicht gestellt, bis jetzt aber nach 5, beziehungsweise 6 Jahren, meines Wissens nicht veröffentlicht worden.

Ich hielt mich daher für berechtigt, das Methyläthylacrolein und den Tiglinaldehyd, welche im hiesigen Laboratorium zum ersten Male von Lieben und Zeisel dargestellt wurden, nach derselben Richtung hin zu bearbeiten.

Vorliegende Abhandlung beschäftigt sich nun mit dem aus Blausäure und Methyläthylacrolein gewonnenen Additionsproducte und den daraus dargestellten Verbindungen.

In Übereinstimmung mit Lobry de Bruyn fand auch ich, dass die Addition nur äusserst langsam vor sich geht und das entstandene Additionsproduct sehr leicht wieder in seine Componenten zerfällt, derart, dass ich das Cyanhydrin nur in annähernd reinem Zustande darzustellen vermochte. Vollkommen beständig ist der Essigsäureäther des aus Methyläthylacrolein entstandenen Oxynitrils. Seine Formel $C_6H_{10}CNO(C_2H_3O)$ konnte mit genügender Schärfe durch die Elementaranalyse, sowie durch den qualitativen Nachweis der Essigsäure, welche bei der Hydrolyse dieser Substanz gebildet wurde, festgestellt werden.

Das Aceto-Cyanhydrin erwies sich als brauchbarer Ausgangspunkt für die Darstellung des Amids der gesuchten ungesättigten Oxysäure der Heptylreihe. Durch Einwirkung rauchender Salzsäure auf das acetylirte Cyanid entstand neben einem syrupösen Säuregemisch die Verbindung $C_7H_{13}O_2N$, welche durch Erhitzen mit Kalk glatt in Ammoniak und die Säure $C_7H_{12}O_3$ zerlegt wurde. Letztere wurde in Form des schön krystallisirenden Calciumsalzes zur Analyse gebracht. Die stickstoffhältige Verbindung ist demnach als das Amid der Säure anzusprechen.

Dieselbe Säure findet sich neben einer zweiten, deren Natur noch nicht ergründet ist, in dem vorher erwähnten syrupösen Gemenge.

Vom Cyanhydrin, dem acetylirten Cyanid, sowie vom Amid konnte vermittelst der Bromaddition nachgewiesen werden, dass sie der Classe der ungesättigten Verbindungen angehören.

Alles dies zusammengefasst dürfen mit Rücksicht auf vorhandene Analogien und die Entstehungsweise der besprochenen Verbindungen folgende Formeln für dieselben in Anspruch genommen werden:

```
        CN                      CN
        |                       |
CH3    CHOH            CH3     CHO.C2H3O
   \  /                   \  /
    C                      C
    ||                     |
    CH                     CH
    |                      |
    C2H5                   C2H5
  Oxynitril          Acetylirtes Oxynitril
```

```
        CONH2                   COOH
        |                       |
CH3    CHOH            CH3     CHOH
   \  /                   \  /
    C                      C
    ||                     ||
    CH                     CH
    |                      |
    C2H5                   C2H5
  Säureamid               Säure
```

Die Säure wäre rationell, wenn auch schleppend, als α-Oxy-β-Propyliden-*n*-Buttersäure zu bezeichnen und die entsprechende Nomenclatur für die oben genannten Derivate derselben in Anwendung zu bringen.

Propylidenoxybutyronitril.

Methyläthylacrolein wurde mit dem gleichen Volumen wasserfreier Blausäure im geschlossenen Rohre 50 Stunden lang auf 45° erhitzt. Nach dieser Zeit war das Volumen des Gemenges um ungefähr ein Fünfzehntel des ursprünglichen vermindert und eine weitere Abnahme bei länger andauerndem Erhitzen nicht mehr wahrzunehmen.

Der Röhreninhalt war flüssig geblieben und hatte sich röthlichbraun gefärbt. Trotz entsprechender Kühlung war im Rohre beim Öffnen desselben geringer Druck.

Der grösste Theil der überschüssigen Blausäure wurde aus dem auf 45° geheizten Wasserbade abdestillirt und der Rest im Vacuum durch tagelanges Stehen über Ätzkali zu entfernen versucht.

Wiederholte, an verschiedenen Tagen vorgenommene Analysen gaben kein vollkommen befriedigendes Resultat. Das reine Cyanid konnte auf diese Weise nicht erhalten werden.

I. 0·2452 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung[1] 0·6149 *g* CO_2 und 0·2013 *g* H_2O.

II. 0·2143 *g* Substanz lieferten 0·5389 *g* CO_2 und 0·1661 *g* H_2O.

III. 0·2564 *g* „ „ 0·6449 *g* CO_2 „ 0·2129 *g* H_2O.

IV. 0·1966 *g* „ ergaben 0·4818 *g* CO_2 „ 0·1491 *g* H_2O.

V. 0·3524 *g* Substanz verbrauchten bei der Bestimmung des Stickstoffes nach Kjehldahl 8·2 *cm*³ Salzsäurelösung vom Titre 0·01384 *g* HCl, also 0·113488 *g* HCl, entsprechend 0·04353 *g* N.

VI. 0·2976 *g* Substanz, ebenfalls nach Kjeldahl analysirt, ergaben so viel Ammoniak, dass 6·6 *cm*³ Salzsäurelösung vom Titre 0·01384 *g* HCl nothwendig waren zur Neutralisation. Die verbrauchten 0·091344 *g* Salzsäure entsprechen 0·03504 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C......	68·39	67·94	68·59	66·83	—	—
H......	9·12	8·61	9·23	8·42	—	—
N......	—	—	—	—	12·35	11·78

	Berechnet für $C_6H_{10}O.HCN$
C	67·20
H	8·80
N	11·20

Der Grund der mangelnden Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werthen dürfte in einer fort-

[1] Die sämmtlichen in dieser Abhandlung angeführten Verbrennungen wurden im beiderseits offenen Rohre ausgeführt, welches mit Bleichromat und vorgelegtem Bleisuperoxyd beschickt war.

währenden Dissociation des wirklich entstandenen Oxynitrils in Cyanwasserstoffsäure und Aldehyd zu suchen sein.

Dies erhellt nicht allein aus der Beobachtung, dass das Product auch nach tagelangem Stehen im Vacuum immer wieder Blausäure abdunstete, welche durch den Geruch deutlich wahrgenommen werden konnte, sondern ist noch mehr ersichtlich aus dem Verhalten der Substanz beim Erhitzen, sei es für sich, sei es mit Wasser. Im Vacuum oder unter gewöhnlichem Drucke destillirt liess schon längere Zeit im Vacuum über Ätzkali gestandene Verbindung in beträchtlicher Menge Blausäure und daneben Methyläthylacrolein entstehen. Bei der Destillation mit Wasserdampf war der Zerfall ein anscheinend vollständiger. Das zurückgebildete Aldehyd $C_6H_{10}O$ konnte durch den Geruch und den Siedepunkt identificirt werden. Ich musste daher darauf verzichten, das reine Cyanhydrin des Methyläthylacroleins zu isoliren.

Dasselbe unreine Oxynitril konnte ich auch erhalten, wenn ich gleiche Volumina von Blausäure und Methyläthylacrolein im geschlossenen Rohre bei Zimmertemperatur stehen liess. Nach Verlauf von 4 bis 5 Wochen war keine weitere Abnahme des Volumens wahrzunehmen. Das Reactionsproduct verhielt sich ebenso wie das durch Erhitzen gewonnene, nur war es weniger dunkel gefärbt.

Da eine Anlagerung von Blausäure an die beiden ungesättigten Kohlenstoffatome des Aldehyds nicht ganz ausgeschlossen war, hielt ich es für nothwendig, mich durch einen Bromadditionsversuch von dem Vorhandensein der doppelten Kohlenstoffbindung im Oxynitril zu überzeugen.

Die Substanz nimmt schon in der Kälte und ohne Entwicklung von Bromwasserstoff sowohl für sich, als auch in Eisessiglösung unter deutlicher Entfärbung des Halogens Brom auf, und zwar annähernd 2 Atome auf 1 Molekül des supponirten Oxynitrils.

1·7092 *g* Cyanid, durch welches längere Zeit ein Kohlensäurestrom geleitet worden war, um überschüssige Blausäure auszutreiben (in vorgelegter Kalilauge war deutlich Cyan nachzuweisen), nahmen leicht 2·2068 *g* Brom auf, während von der Theorie 2·2217 *g* Brom gefordert würden.

4·0884 *g* Cyanid, welches längere Zeit über Ätzkali im Vacuum gestanden war, verbrauchte bis zur sichtlichen Bromfärbung 5·4470 *g* Brom.

Theoretisch wären für das reine Oxynitril 5·3149 *g* Brom erforderlich gewesen.

3·6196 *g* Cyanhydrin, welches einige Tage über Ätzkali im Vacuum gestanden war, addirte nach dem Verdünnen mit Eisessig 4·8250 *g* Brom. Berechnet wäre für dieselbe Menge reines Cyanhydrin 4·7054 *g* Brom.

Acetylirtes β-Propyliden-α-Oxy-*n*-Butyronitril.

Auf Grund der bis jetzt mitgetheilten Beobachtungen wäre ich kaum berechtigt gewesen, die Existenz des Propylidenoxybutyronitrils mit Sicherheit zu behaupten. Es ist mir jedoch möglich geworden, die Anwesenheit dieser Verbindung in dem von überschüssiger Cyanwasserstoffsäure befreiten Blausäureadditionsproducte des Aldehyds auf dem Wege der Überführung desselben in das zugehörige Acetylproduct einwurfsfrei nachzuweisen.

Cyanhydrin, welches von dem Überschusse an Blausäure zum grössten Theile befreit war, wurde mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid am gut wirkenden Rückflusskühler bis fast zum Sieden erhitzt. Es entwich beim Erhitzen Blausäure, welche sich durch den Geruch und durch die Violettfärbung einer nicht leuchtenden Flamme deutlich erkennen liess. Nach drei Stunden ungefähr war das anfänglich gelbe Flüssigkeitsgemenge braun gefärbt.

Der Überschuss an Essigsäureanhydrid wurde im Vacuum bei 60° abdestillirt. Durch fortgesetzte fractionirte Destillation im Vacuum konnte ich aus dem rothbraunen Rückstande einen einheitlichen, wasserhellen Körper isoliren, welcher bei 110—114° unter 22 *mm* Druck (uncorr.) überdestillirte. Die niedriger siedenden Partien waren Essigsäureanhydrid, während das über 114° übergehende Product der Menge nach gering, gelblich gefärbt war und daher vorläufig bei Seite gelassen wurde.

Aus 20 *g* Cyanhydrin erhielt ich 15·6 *g* Acetat vom angegebenen Siedepunkte. Theoretisch hätte ich aus reinem Oxynitril 26·72 *g* erhalten sollen. Die Ausbeute betrug mithin 50·9% der theoretischen.

Bei einer späteren Darstellung erhielt ich aus 35 *g* Cyanid 23·82 *g* reines Acetat, mithin 50·8% der theoretischen Menge.

Eine um wenig bessere Ausbeute konnte ich erzielen, wenn ich das Acetat durch Erhitzen im geschlossenen Rohre darstellte. Durch Erhitzen mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 10 Stunden lang auf 130—135° erlangte ich aus 38 *g* Cyanid 30 *g* bei 110—114° und 22 *mm* Druck siedendes Product, also 59% der von der Theorie geforderten Ausbeute.

Das Acetat ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche sich mit Wasser nicht mischt, aber in Äther, Alkohol, Eisessig leicht löslich ist. Es ist leichter als Wasser und hat einen stark aromatischen, etwas an Cedernholz erinnernden Geruch.

Die Analysen ergaben für die Formel $C_9H_{13}O_2N$ gut stimmende Werthe.

I. 0·1945 *g* Substanz ergaben 0·4617 *g* CO_2 und 0·1424 *g* H_2O.

II. 0·2217 *g* „ „ 0·5242 *g* CO_2 „ 0·1516 *g* H_2O.

III. 0·2711 *g* Substanz verbrauchten bei der Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff nach Kjeldahl 4·0 *cm*³ Salzsäurelösung vom Titre 0·01384, entsprechend 0·021234 N.

IV. 0·2578 *g* Substanz verlangten nach Kjeldahl zur Neutralisation des gebildeten Ammoniak 4·08 *cm*³ Salzsäurelösung vom Titre 0·01384, entsprechend 0·0216585 N.

V. 0·6616 *g* Substanz lieferten nach Dumas verbrannt 48·5 *cm*³ feuchten Stickstoff von 20° C. bei einem Barometerstande von 732 *mm*, abgelesen bei 20° C. auf Messingscala, enthielten mithin 8·06% N.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	64·74	64·49	—	—	—
H	8·13	7·59	—	—	—
N	—	—	7·83	8·40	8·06

	Berechnet für $C_9H_{13}O_2N$
C	64·66
H	7·78
N	8·38

Als Acetylverbindung wurde die Substanz durch den qualitativen Nachweis der Essigsäure charakterisirt, welche neben

Ammoniak und anderen nicht weiter untersuchten Verbindungen beim Kochen mit Kalilauge entstanden war.

Zu dem Behufe wurde das acetylirte Cyanid mit wässeriger Kalilauge unter Zusatz von Alkohol am Rückflusskühler gekocht, Alkohol und das entstandene Ammoniak abdestillirt, der Destillationsrückstand angesäuert und nun die Essigsäure übergetrieben. Aus dem Destillate konnte Silberacetat in den charakteristischen platten Nadeln mit einem Gehalte von 64·49% an metallischem Silber erhalten werden (statt 64·66% Ag).

Aus der Fähigkeit des Acetats, Brom aufzunehmen, wurde ersichtlich, dass dasselbe ein ungesättigter Körper ist. Quantitativ konnte die Bromaddition nicht zu Ende geführt werden, da zwar die ersten Tropfen des zugesetzten Broms rasch absorbirt wurden, später aber die Aufnahme nur sehr langsam vor sich ging.

1·1990 *g* acetylirtes Cyanid, verdünnt mit Eisessig, nahmen 1·0121 *g* Brom auf bis zu längere Zeit andauernder Färbung durch überschüssiges Brom. Erst am nächsten Tage war die Lösung wieder entfärbt und alles Brom absorbirt. Theoretisch hätte 1·1481 *g* Brom verbraucht werden sollen.

Immerhin kommt die aufgenommene Menge Brom dem durch die Theorie geforderten Werthe sehr nahe.

Amid der α-Oxy-β-Propyliden-n-Buttersäure.

Versuche, das Acetat durch Erhitzen im geschlossenen Rohre mit rauchender Salzsäure in die Propylidenoxybuttersäure oder deren Acetat überzuführen, blieben nicht ohne Erfolg. Dabei hat sich herausgestellt, dass Essigsäure abgespalten wird und zugleich vier Producte erhalten werden, nämlich Ammoniak, Propylidenoxybuttersäure, Propylidenoxybuttersäureamid und eine Säure, deren Natur vorläufig noch nicht festgestellt ist. Mit Ausserachtlassung dieser letzteren würde sich die Reaction durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen:

$$C_9H_{13}O_2N + 3H_2O = C_2H_4O_2 + C_7H_{12}O_3 + NH_3$$
$$C_9H_{13}O_2N + 2H_2O = C_2H_4O_2 + C_7H_{11}O_2 \,.\, NH_2$$

Schliesslich jedoch erwies sich die nachstehende Methode einfacher und ergiebiger, als das Erhitzen im geschlossenen Rohre.

Das acetylirte Cyanhydrin wurde mit der fünffachen Menge rauchender Salzsäure in einer gut verschlossenen Flasche drei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und öfters umgeschüttelt. Anfänglich waren deutlich zwei Schichten in dem Flüssigkeitsgemische wahrzunehmen, bis am dritten Tage die Abgrenzung nicht mehr kenntlich war.

Die Flüssigkeit hatte sich tiefbraun gefärbt, an der Gefässwand haftete etwas kohlige Substanz und einige Krystalle waren ausgeschieden, welche sich als Chlorammonium erwiesen.

Die natürlich stark saure Lösung wurde unter Kühlung mit Natronlauge fast neutralisirt und so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis derselbe nichts mehr aufnahm. Die ätherische Lösung enthielt Chlorwasserstoff und wurde daher mit concentrirter Natriumcarbonatlösung gewaschen. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieben Krystalle, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurden und den Schmelzpunkt 98—102° zeigten. Selbst nach dreimaligem Umkrystalliren wurde der Schmelzpunkt nicht schärfer.

Die Krystalle bilden rhombische Tafeln, sind in Alkohol und Eisessig leicht, in Äther schon schwerer löslich, in Wasser fast unlöslich.

Die Analysen stimmten nicht genügend scharf auf das erwartete Säureamid $C_7H_{13}O_2N$, da sich die Krystalle trotz des dreimaligen Umkrystallisirens nachträglich als chlorhältig erwiesen. Eine nach Carius ausgeführte Bestimmung des Chlorgehaltes ergab $1 \cdot 22^0/_0$. Chlor war daher nicht als wesentlicher Bestandtheil, sondern nur in Form einer begleitenden Chlorverbindung vorhanden.

Die alkoholische Lösung der Krystalle wurde daher mit der dem Chlor äquivalenten Menge von Natriumhydroxyd versetzt und eine Stunde lang am Wasserbade digerirt. Die Lösung war nach dieser Zeit genau neutral. Nach Abdestilliren des Alkohols wurde wenig Wasser zugesetzt und mit Äther ausgeschüttelt. In der wässerigen Lösung blieb Chlornatrium zurück, während die nach dem Abdestilliren des Äthers in Form von rhombischen Tafeln ausgefallenen Krystalle vollkommen frei von Chlor waren. Nach Umkrystallisiren aus Alkohol wurde nun der Schmelzpunkt der rein weissen Krystalle bei 100—101° gefunden und

bei nochmaligem Schmelzen der wieder erstarrten Substanz unverändert.

Verbrennung und Stickstoffbestimmung ergab für das Säureamid stimmende Zahlen. Für die Analysen war die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknet worden.

I. 0·1984 *g* Substanz lieferten 0·4282 *g* CO_2 und 0·1660 *g* H_2O.
II. 0·1858 *g* „ ergaben 0·3993 *g* CO_2 „ 0·1511 *g* H_2O.
III. 0·2500 *g* „ „ 0·5375 *g* CO_2 „ 0·2072 *g* H_2O.
IV. Für 0·1960 *g* Substanz wurde bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl zur Neutralisation des entstandenen Ammoniaks verbraucht 0·05061 *g* Salzsäure, entsprechend 0·019412 *g* Stickstoff.
V. Für 0·2708 *g* Amid wurde bei der Analyse nach Kjeldahl 0·0696 *g* Salzsäure verbraucht zur Sättigung des gebildeten Ammoniaks, entsprechend 0·026696 *g* N.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	58·86	58·61	58·64	—	—
H	9·29	9·04	9·21	—	—
N	—	—	—	9·90	9·86

	Berechnet für $C_7H_{13}O_2N$
C	58·74
H	9·09
N	9·79

Zur Charakteristik des vorliegenden Säureamids als ungesättigte Verbindung wurde die Addition von Brom ausgeführt, welche in der Kälte glatt von statten ging.

0·7225 *g* Substanz, in Eisessig gelöst, verbrauchten 0·8147 *g* Brom, während sich 0·8083 *g* Brom berechnen würden.
1·0411 *g* Amid, ebenfalls in Eisessiglösung, addirten 1·1713 *g* Brom. Theoretisch würden 1·1649 *g* Brom erforderlich sein.

Eine Entwicklung von Bromwasserstoff war nicht wahrzunehmen.

Nach kurzer Zeit begannen sich an der Wand des gut verschlossenen Gefässes Krystalle auszuscheiden, welche sich in

dem Masse vermehrten, als der als Lösungsmittel dienende Eisessig im Vacuum über Kalk abdunstete.

Die Untersuchung dieses Bromproductes werde ich in späterer Zeit weiterführen.

Die gelblich gefärbte Natriumcarbonatlösung, mit welcher die ätherische Lösung des Amids gewaschen wurde, um aus demselben die Salzsäure zu entfernen, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, um eventuell darin enthaltene organische Substanz zu isoliren.

Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine syrupöse, braunrothe Masse von stark sauerem Geruche und Geschmacke, besonders sticht der Geruch nach Essigsäure hervor. Durch Erwärmen im Vacuum auf 60—65° destillirte dieselbe über und wurde durch das Silbersalz identificirt. Die rückständige, dicke, stark sauer reagirende Flüssigkeit löste sich in Wasser bis auf geringe Spuren eines harzigen Körpers, von welchem abfiltrirt wurde. Essigsäure war in der wässerigen Lösung nicht mehr nachzuweisen.

Aus dieser saueren Lösung stellte ich das Calciumsalz dar durch Digeriren und zuletzt Kochen der wässerigen Lösung mit Calciumcarbonat am Rückflusskühler. Vom überschüssigen Carbonate wurde heiss abfiltrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Die erkaltete Lösung schied keine Krystalle aus. Beim Einengen im Vacuum über Schwefelsäure begann sich jedoch bald am Rande der Flüssigkeit eine Krystallkruste zu bilden, bis bei weiterer Abnahme des Lösungsmittels sich reichlich kleine, weisse, nadelförmige, zu Büscheln zusammentretende Krystalle ausschieden, von denen abfiltrirt wurde. Nach weiterem Einengen konnten nochmals Krystalle von derselben Form gewonnen werden.

Die Mutterlauge von dieser zweiten Ausscheidung war sehr picklich, enthielt noch Calcium, gab jedoch keine weiteren Krystalle, sondern wurde im Vacuum über Schwefelsäure fast fest und in dünner Schichte glasig und spröde. Während in dem krystallisirten Calciumsalze kein Chlor nachzuweisen war und dasselbe sich in Wasser nur schwer löste, war die fast erstarrte Mutterlauge in Wasser leicht löslich und enthielt eine erhebliche Menge von Chlor.

Es scheint daher in der Mutterlauge vom krystallinischen Calciumsalze noch das Calciumsalz einer anderen Säure vorzuliegen. Jedoch konnte dieser Umstand vorläufig nicht weiter verfolgt werden aus Mangel an Material. Indessen konnte ich noch feststellen, dass das in der dicken Mutterlauge noch enthaltene Calciumsalz, beziehungsweise die entsprechende Säure mit concentrirter Silbernitratlösung, einen käsigen, weissen Niederschlag gibt, welcher in Ammoniak, aber auch in Salpetersäure löslich ist und sich an der Luft in kurzer Zeit verfärbt. Selbstredend war vorher mit wenig Silberlösung die das Calciumsalz verunreinigende Salzsäure entfernt worden. Beim Kochen wird der Silberniederschlag reducirt. Im krystallinischen Kalksalze entsteht durch Silbernitrat keine Fällung.

Durch dieses Verhalten gegen Silberlösung hoffe ich in der Folge die beiden Säuren von einander trennen zu können.

Das krystallisirte Salz erwies sich als der

Oxypropylidenbuttersäure
α β n

zugehörig.

Für die nachstehenden Analysen wurde das Kalksalz aus siedendem Wasser umkrystallisirt und unter öfterem Zerreiben wiederholt zwischen Filtrirpapier trocken gepresst.

I. 0·2330 *g* Kalksalz verloren im Meyer'schen Luftbade bei 97° 0·0314 *g*.

II. 0·2587 *g* Substanz erlitten einen Verlust von 0·0349 *g* ebenfalls bei 97°.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_7H_{11}O_3)_2Ca+2H_2O$
H_2O	13·48	13·48	13·74

Beim weiteren Erhitzen auf 106° war noch eine geringe Gewichtsabnahme zu constatiren, jedoch war das Salz nicht mehr rein weiss geblieben, sondern hatte sich schwach gelblich gefärbt.

0·2238 *g* Kalksalz, bei 97° getrocknet, lieferten bei der Verbrennung 0·4207 *g* CO_2 und 0·1386 *g* H_2O. Nach dem Ausglühen vor dem Gebläse verbleibt im Schiffchen 0·0385 *g* CaO, entsprechend 0·0275 *g* Ca. Der Gewichtsverlust beim Ausglühen wurde selbstredend als CO_2 in Rechnung gestellt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{11}O_3)_2Ca$
C........	51·19	51·53
H........	6·87	6·74
Ca.......	12·29	12·30

Dieselbe Säure entsteht durch die

Zersetzung des Amids

vermittelst Kalk.

0·9078 *g* Säureamid wurden mit überschüssiger Kalkmilch, welche aus frisch geglühtem, chlorfreiem Kalke bereitet war, am Rückflusskühler längere Zeit hindurch digerirt und zuletzt drei Stunden lang gekocht. Am anderen Ende des Kühlers war eine Vorlage mit titrirter Salzsäure angebracht zum Absorbiren des entweichenden Ammoniaks. Es wurde Vorsorge getroffen, die Rückflussdestillation in Abflussdestillation umwandeln zu können, ohne den Kork lüften oder die Vorlage abnehmen zu müssen.

Zur Neutralisation des absorbirten Ammoniaks waren 16·46 cm^3 Salzsäurelösung vom Titre 0·01333 Salzsäure nöthig, entsprechend 0·102185 *g* NH_3 oder 11·25% während der Gleichung

$$2C_7H_{13}O_2H+CaO+H_2O = (C_7H_{11}O_3)_2Ca+2NH_3$$

11·88% NH_3 verlangt.

Zum weiteren Beweise, dass in der That Ammoniak überdestillirt war, wurde die titrirte Flüssigkeit alkalisch gemacht, nochmals bis zur Hälfte abdestillirt und das Destillat in Salzsäure aufgefangen. Nach entsprechendem Einengen gibt dieses salzsaure Destillat mit Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag, welcher bei 120° bis zum constanten Gewichte getrocknet wurde.

0·8406 *g* Platinverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0·3702 *g* Pt, enthielten mithin 44·04% Pt, während für Ammoniumplatinchlorid 43·89% Pt berechnet werden.

Der rückständige Inhalt des Kochkolbens wurde vom Calciumhydroxyd heiss abfiltrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Nach Einleiten von Kohlensäure ins Filtrat und Abfiltriren vom Calciumcarbonat wurde die Lösung des Kalksalzes am Wasserbade eingedampft. Aus der eingeengten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten kleine, rein weisse, nadelförmige Krystalle ab. Bei weiterem Einengen ergab die Mutterlauge noch weitere Krystalle.

Dieses Calciumsalz erwies sich nach Aussehen, Löslichkeit, Krystallwassergehalt und Zusammensetzung als identisch mit dem bereits beschriebenen.

Behufs Analyse wurde das Salz in der früher geschilderten Weise vorbereitet.

0·3564 *g* presstrockenen Calciumsalzes verloren, auf 97° bis zum constanten Gewichte erhitzt, 0·0481 *g*, d. i. 13·49%. Für zwei Moleküle Krystallwasser bei $(C_7H_{11}O_3)_2Ca$ wurden 13·74% H_2O berechnet.

0·1952 *g* bei 97° getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·3681 *g* CO_2 und 0·1166 *g* H_2O. Das im Schiffchen zurückgebliebene CaO betrug nach dem Ausglühen vor der Gebläseflamme 0·0340 *g*, entsprechend 0·024285 Ca.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{11}O_3)_2Ca$
C	51·43	51·53
H	6·64	6·74
Ca	12·44	12·30

Es ist mir eine angenehme Pflicht, am Schlusse dieser Mittheilung meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Lieben, sowie Herrn Dr. Zeisel den wärmsten Dank abzustatten für die mir im Verlaufe der Arbeit freundlichst zu Theil gewordenen Rathschläge.

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

(VII. Mittheilung)

von

J. Herzig und S. Zeisel.

Die Äthylirung von Diresorcin.

Die Constitution des von Barth und Schreder[1] bei der Darstellung von Phloroglucin aus Resorcin durch die Natronschmelze als Nebenproduct gewonnenen Diresorcins ist bis nun nicht vollständig ermittelt worden. Zwar haben die Entdecker desselben festgestellt, dass es ein vierfach hydroxylirtes Diphenyl ist, aber ein bezüglich der Stellung der Hydroxyle concludentes Experiment haben sie nicht beigebracht. Sie halten die Formel

OH OH

OH OH

für die wahrscheinlichste lediglich auf Grund der Vorstellung, dass es die Lockerung des metasymmetrischen Wasserstoffatomes im Resorcinmoleküle sei, welche sowohl die Bildung des Phloroglucins, als auch die des Diresorcins herbeiführe, des einen, indem sich ein Sauerstoffatom an dieser Stelle einschiebe, des anderen, indem die metasymmetrischen Wasserstoffatome zweier Resorcinmoleküle wegoxydirt werden und die Reste sich zu dem vieratomigen Phenole des Diphenyls vereinigen. So berechtigt eine derartige Interpretation auch sein mag, entbehrt sie doch des beweisenden Momentes. Abgesehen davon, dass selbst bei

[1] Berliner Berichte, XII, S. 503.

Annahme der Unveränderlichkeit der Stellung der Hydroxyle innerhalb der sich vereinigenden Resorcinreste noch fünf andere Möglichkeiten der Diresorcinbildung vorliegen, die durch Formelbilder zu veranschaulichen kaum nöthig sein dürfte; haben ja Barth und Schreder selbst nachgewiesen, dass 1—2% des Resorcins durch die Natronschmelze in Brenzkatechin umgewandelt werden oder richtiger, dass schliesslich diese Menge vom Isomeren des Resorcins erhalten werden kann. Man muss demnach zugeben, dass an der Entstehung des „Diresorcins“ auch Brenzkatechinmoleküle theilhaben können und, sobald man überhaupt Wanderung der Hydroxyle zugegeben hat, möglicherweise auch Moleküle des Hydrochinons. Die Zahl der möglichen Fälle wird dadurch ausserordentlich vermehrt und in demselben Maasse die Sicherheit jenes Wahrscheinlichkeitsschlusses auf die Constitution des Diresorcins verringert.

Die von uns aufgefundene Regel, der zufolge in der alkalischen Lösung der metahydroxylirten Phenole durch die Einwirkung von Jodalkyl die Äther derselben theilweise gar nicht — wie beim Phloroglucin — theilweise nicht ausschliesslich entstehen — wie beim Orcin und Resorcin — und in solchen Fällen immer Alkyl mit Kohlenstoff in directe Bindung tritt, während unter denselben Umständen aus ortho- und parahydroxylirten Benzolabkömmlingen ganz glatt die zugehörigen Äther entstehen,[1] schien uns ein Mittel darzubieten, die Metastellung der Hydroxyle wenigstens in einem der im Diresorcin vorhandenen Dioxyphenole zu beweisen oder auch auszuschliessen. Im Falle eines positiven Ergebnisses wäre ausserdem Gelegenheit zur Bereicherung der Erfahrungen über Umlagerung der Phenole bei der Alkylirung gegeben.

Es hat sich nun gezeigt, dass das Diresorcin, soweit wir seine Äthylirung bisher studiren konnten, sich dem Resorcin ähnlich verhält. Bereits in unserer vorhin citirten dritten Mittheilung haben wir gezeigt, dass das rohe, in Kali unlösliche Äthylirungsproduct des Diresorcins, vom Diresorcinäthyläther so gut wie möglich getrennt, um 1% Kohlenstoff mehr und um 13% Äthoxyl weniger enthält als der Diresorcinäther. Dies lässt

[1] Monatshefte für Chemie, X, S. 144.

sich nur erklären, wenn man annimmt, dass darin Homologe des Diresorcinäthers und möglicherweise auch Diresorcinabkömmlinge enthalten sind, die im Molekül weniger als vier Äthoxyle enthalten und daher durch Kohlenstoffäthylirung der partiell secundär gewordenen Muttersubstanz entstanden sind.

Im Verlaufe der fortgesetzten Untersuchung ist es uns möglich geworden, eine dieser Verbindungen, das Pentäthyldiresorcin, in reinem Zustande zu isoliren und dasselbe als Tetraäthyläther eines Äthyldiresorcins zu erkennen. Das zugehörige Phenol, welches merkwürdigerweise im Gegensatz zum Diresorcin selbst sehr veränderlich ist, konnten wir eben dieser Eigenschaft wegen nicht isoliren und zur Analyse bringen, wohl aber sein Tetracetylproduct.

Die Verbindung $C_{12}H_5(C_2H_5)(OC_2H_5)_4$ bildet nur einen kleinen Theil der vom Diresorcinäther verschiedenen Reactionsproducte, die aus der Einwirkung von Kali und Jodäthyl auf Diresorcin hervorgehen. Die Hauptmenge, ein zähes Öl, unzweifelhaft ein complicirtes Gemenge verschiedener Äthyldiresorcine, harrt noch der — allem Anscheine nach schwierigen — eingehenderen Untersuchung.

Die Äthylirung des Diresorcins wurde in ähnlicher Weise vorgenommen wie die der anderen, in den früheren Mittheilungen besprochenen Phenole. Zu einer lauwarmen Auflösung von je 8 Moleculargewichten Ätzkali in Alkohol wurde je ein Moleculargewicht krystallwasserhältigen Diresorcins in alkoholischer Lösung hinzugefügt und je 8 Moleculargewichte Jodäthyl in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaction wurde durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflusskühler beendigt. Als Kriterium für die Vollständigkeit der Umsetzung diente das Verschwinden der alkalischen Reaction der Flüssigkeit. Nun wurden abermals je 8 Moleculargewichte Kali in der noch warmen Reactionsflüssigkeit gelöst und die Operation durch Erwärmen unter allmäligem Zusatze der dem Kali äquivalenten Menge von Jodäthyl beendigt. Bezüglich der darauffolgenden Operationen: Abdestilliren des Alkohols, Lösen des Rückstandes in Wasser, Aufnehmen der gebildeten Äthylresorcine in Äther, Waschen der ätherischen Lösung mit

verdünnter Kalilauge u. s. w. genügt es, auf die entsprechenden Abschnitte unserer vorhergehenden Veröffentlichungen hinzuweisen. Wir erhielten schliesslich an Producten, die in Kali löslich waren, nur eine verschwindend kleine Menge, so wenig, dass wir von einer weiteren Untersuchung derselben Abstand nahmen. Das Hauptproduct, ein in Kali vollkommen unlösliches dickes Öl von bräunlicher Farbe, wurde, mit etwas Alkohol vermischt, einige Tage an einem kühlen Orte sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich eine beträchtliche Menge von Krystallen ausgeschieden, die von der Mutterlauge getrennt und für sich aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. So gelang es leicht, eine Trennung in einen in kaltem Alkohol fast unlöslichen und einen relativ leichter löslichen Antheil herbeizuführen. Der schwer lösliche Antheil musste sechs- bis achtmal umkrystallisirt werden, bevor er constanten Äthoxylgehalt aufwies.

Im reinen Zustande besass er die Zusammensetzung und bis auf eine geringe Abweichung im Schmelzpunkte auch die äusseren Eigenschaften des von Pukall[1] beschriebenen Diresorcinäthyläthers: farblose Blättchen vom Schmelzpunkte 112—114° (demnach 2—4° höher als Pukall angibt), mässig leicht in heissem, sehr wenig in kaltem Alkohol löslich.

I. 0·3251 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·8654 *g* CO_2 und 0·2328 *g* H_2O.[2]

II. 0·3119 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0·8302 *g* CO_2 und 0·2223 *g* H_2O.

III. 0·1997 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung (mit Essigsäureanhydrid) 0·5661 *g* AgJ.

IV. 0·2040 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten bei in gleicher Weise ausgeführter Äthoxylbestimmung 0·5752 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{12}H_6(OC_2H_5)_4$
	I.	II.	III.	IV.	
C	72·59	72·73	—	—	72·72
H	7·93	7·93	—	—	7·88
OC_2H_5	—	—	54·29	54·00	54·54.

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, XX. 1143.

[2] Diese wie überhaupt sämmtliche Elementaranalysen, die in dieser Abhandlung vorkommen, wurden mit gekörntem Bleichromat in beiderseits offenem Rohre ausgeführt.

Äthyldiresorcintetraäther.

Die in Alkohol leichter lösliche Verbindung, die wir vom Diresorcinäther getrennt und durch oftmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schliesslich constant bei 90—92° schmelzend, in Blättchen krystallisirend erhalten hatten, besass die Zusammensetzung eines Pentäthyldiresorcins $C_{22}H_{30}O_4$ und enthielt vier Äthoxylgruppen, so dass die in der Capitelüberschrift gebrauchte Bezeichnung derselben schon hiedurch gerechtfertigt erscheint.

Die nachfolgenden Analysen beziehen sich auf Präparate dreier verschiedener Darstellungen. Für die mit gleichen Buchstaben bezeichneten Analysen wurden Präparate derselben Darstellung verwendet. Die Verbindung wurde im vacuumtrockenen Zustande analysirt.

I *a.* 0·3213 *g* Substanz lieferten 0·8671 *g* CO_2 und 0·2388 *g* H_2O.
II *a.* 0·3798 *g* „ „ 1·0229 *g* „ „ 0·2868 *g* „
III *a.* 0·3254 *g* „ „ bei der Äthoxylbestimmung 0·8612 *g* AgJ.
IV *b.* 0·3278 *g* „ „ 0·8812 *g* CO_2 und 0·2485 *g* H_2O.
V *b.* 0·1782 *g* „ „ bei der Äthoxylbestimmung 0·4668 *g* AgJ.
VI *c.* 0·2004 *g* „ „ „ „ „ 0·5302 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I *a.*	II *a.*	III *a.*	IV *b.*	V *a.*	VI *c.*
C	73·60	73·56	—	73·32	—	—
H	8·26	8·40	—	8·44	—	—
OC_2H_5	—	—	50·68	—	50·15	50·66

	Berechnet für $C_{12}H_5(C_2H_5)(OC_2H_5)_4$
C	73·74
H	8·38
OC_2H_5	50·28.

Um uns der Einheitlichkeit der Verbindung vollkommen zu versichern, wurden 12 *g* desselben so oft unter Beseitigung der Mutterlaugen umkrystallisirt, bis nur mehr 2 *g* übrig blieben, ohne dass wir eine Änderung im Schmelzpunkte und in der Zusammensetzung der Substanz wahrnehmen konnten.

0·2074 g des so oft umkrystallisirten Productes lieferten bei der Äthoxylbestimmung (so wie die vorhergehenden mit Essigsäureanhydrid ausgeführt) 0·5426 g AgJ, entsprechend 50 90% Äthoxyl.

Der Versuch, aus dem Pentäthyldiresorcin das Äthyldiresorcin darzustellen, scheiterte an der ausserordentlichen Veränderlichkeit dieser Verbindung namentlich in alkalischer Lösung. Als wir das fünffach äthylirte Product mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·7 so lange erhitzten, als noch Jodäthyl entstand, hierauf nach Zusatz von Wasser und schwefeliger Säure mit Äther ausschüttelten und der ätherischen Lösung das unzweifelhaft gebildete Phenol durch Kalilauge zu entziehen versuchten, färbte sich diese bei Berührung mit Luft nacheinander in rascher Folge grün, blau, violett, dunkelroth, endlich braun. Wiewohl nach der Scheidung die kalische Flüssigkeit rasch angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt wurde, hinterliess dieser einen zwar krystallinischen, aber stark gefärbten Rückstand, der sich beim Umkrystallisiren immer mehr verschmierte. Die Lösungen des neuentstandenen unreinen Productes besassen grünblaue Fluorescenz.

Hingegen gelang es uns, aus dem Producte der Jodwasserstoffeinwirkung durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein vom Phenol $C_{12}H_5(C_2H_5)(OH)_4$ derivirendes

Tetracetyläthyldiresorcin.

zu gewinnen, welches durch Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol schliesslich in weissen Krystallnadeln vom unveränderlichen Schmelzpunkte 135—138° C. erhalten wurde.

In dieser Form, bei 100° C. getrocknet, gelangte die neue Verbindung zur Analyse.

I. 0·333 g Substanz lieferten 0·7779 g CO_2 und 0·1553 g H_2O.
II. 0·2243 g Substanz lieferten 0·5228 g CO_2 und 0·1068 g H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{12}H_5(C_2H_5)(OC_2H_3O)_4$	$C_{12}H_6(OC_2H_3O)_4$
C	63·70	63·57	63·77	62·17
H	5·21	5·29	5·20	4·66.

Der Versuch, dieses Acetat durch Erhitzen mit Kalilauge zu verseifen und so zu seinem Phenol zu gelangen, missglückte, wie ja nach den uns bereits bekannten Eigenschaften des Äthyldiresorcins zu erwarten war. Die Reactionsflüssigkeit färbte sich rasch intensiv braun und wir konnten daraus keinen zur Analyse tauglichen Körper abscheiden.

Ebenso wenig gelang die Verseifung mit Schwefelsäure. Bei dieser Gelegenheit beobachteten wir eine charakteristische Farbenreaction des Acetats: es löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer intensiv gelbbraunen Flüssigkeit auf, welche eine prachtvolle grüne Fluorescenz zeigt. Bei Zusatz von Wasser verschwindet die Fluorescenz. Fügt man Essigsäureanhydrid zur fluorescirenden Lösung des Acetylproductes in Schwefelsäure, so tritt schmutzig violette Färbung ein, während die Fluorescenz vernichtet wird.

Es ist bemerkenswerth, wie sehr die Eigenschaften des Diresorcins durch den Eintritt einer Äthylgruppe verändert werden. Wir konnten am Diresorcin selbst nicht entfernt jene ausserordentliche Oxydirbarkeit wahrnehmen, die uns bei den Versuchen zur Darstellung des Äthyldiresorcins so hinderlich war, auch dann nicht, wenn wir das erstere auf analoge Weise aus Diresorcindiäthyläther vermittelst Jodwasserstoff erhielten. Der Äther lieferte mit Leichtigkeit 88% der theoretischen Menge an reinem Diresorcin, vom richtigen Krystallwasser-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt.

Auch die Acethylproducte des Äthyldiresorcins und Diresorcins weisen grössere Verschiedenheiten auf als man von homologen, im Übrigen aber gleichartig constituirten Verbindungen erwarten sollte. Das Verhalten des Tetracetyldiresorcins gegen concentrirte Schwefelsäure ist ein ganz anderes als das bereits geschilderte der acetylirten Äthylverbindung. Es löst sich mit rein citronengelber Farbe in der Säure auf, ohne Spur einer Fluorescenz. Auf Zusatz von Essigsäureanhydrid entsteht eine äusserst intensive, prachtvoll blauviolette Färbung, die bei Verdünnung mit Wasser rasch verschwindet.

Es mag hier bemerkt werden, dass wir am Tetracetyldiresorcin, von dessen vollkommener Reinheit wir uns überzeugt hatten, einen höheren Schmelzpunkt beobachteten als Benedikt

und Julius,[1] welche 152° C. angeben, während wir ihn bei 157 bis 159° C. fanden.

Wir haben in unserer fünften Mittheilung, „Über Bindungswechsel u. s. w.“ gezeigt, das bei der Äthylirung des Resorcins Äthylresorcindiäthyläther entsteht, den wir dort allerdings nicht rein erhalten konnten. Wir haben dort des Weiteren die Gründe auseinandergesetzt, die uns bestimmten, anzunehmen, dass die an den Kohlenstoff getretene Äthylgruppe zu beiden Äthoxylgruppen in der Orthostellung stehe. Dieselbe Argumentation führt uns beim Äthyldiresorcinätzäthyläther zur Formel

$$C_6H_2 \begin{array}{ll} OC_2H_5 & (1) \\ C_2H_5 & (2) \\ OC_2H_5 & (3) \\ C_6H_3(OC_2H_5)_2 & (x). \end{array}$$

Diese Formel noch weiter aufzulösen ist so lange unthunlich, so lange die Constitution des Diresorcins nicht weiter aufgehellt ist. Durch unsere Untersuchung ist vorläufig sichergestellt, dass zwei Hydroxyle eines Benzolkernes des Diresorcins sich zu einander in der Metastellung befinden und ihre Wasserstoffe durch Wanderung zu demselben eigenthümlichen Verlaufe des Alkylirungsprocesses Anlass geben, wie er auch bei anderen Metaphenolen früher von uns beobachtet worden ist.

---

[1] Monatshefte für Chemie, V, S. 178.

Erkennung von Diresorcin, namentlich im synthetischen Phloroglucin

von

J. Herzig und S. Zeisel.

Im Verlaufe unserer gemeinschaftlichen Arbeiten sind wir sehr oft in die Lage gekommen, reines Phloroglucin aus dem bekanntlich diresorcinhältigen, synthetischen des Handels darzustellen. Als Kriterium der Reinheit stand uns nur die Bestimmung des Schmelzpunktes und des Wassergehaltes, sowie die Elementaranalyse zur Verfügung.

Wir haben uns indess überzeugt, dass der Schmelzpunkt des Phloroglucins durch die Gegenwart von Diresorcin nicht sehr verändert wird. Dass die Wasserbestimmung und Elementaranalyse sogar 5% Diresorcin nur sehr unsicher erkennen lassen zeigt die nachfolgende Zusammenstellung:

Es enthalten 100 Theile

	Phloroglucin		Diresorcin	
	krystall-wasserhältig	wasserfrei	krystall-wasserhältig	wasserfrei
C...	44·44	57·14	56·69	66·56
H ..	6·17	4·76	5·51	4·68
H_2O	22·22	—	14·13	—

Phloroglucin mit einem Gehalte von 5% Diresorcin würde demnach in krystallwasserhältigem Zustande — und unter diesen Umständen sind die Differenzen relativ noch am grössten — gegenüber der reinen Verbindung bloss einen Mehrgehalt von 0·6% im Kohlenstoffe und 0·4% im Wasser aufweisen.

Unter ungünstigen Umständen — wie sie glücklicherweise bei unseren bisherigen Phloroglucinarbeiten nicht vorhanden waren — kann eine derartige Verunreinigung recht unbequem, vielleicht sogar von einschneidender Bedeutung werden.

Eine Methode, die gestattet, noch sehr kleine Mengen von Diresorcin nachzuweisen, ist daher nichts weniger als überflüssig. Vermittelst eines solchen Verfahrens könnte auch entschieden werden, welche von den bekannten Reinigungsmethoden des synthetischen Phloroglucins zu einem wirklich reinen Präparate führt, was nach dem oben Gesagten durchaus nicht gewiss ist.

Von diesem Gesichtspunkte aus wird es vielleicht mit Nachsicht beurtheilt werden, wenn wir einer an sich unbedeutenden und unfertigen Beobachtung, die zu einem Erkennungsmittel kleiner Diresorcinmengen geführt hat, hier einige Zeilen widmen.

Im Verlaufe unserer VII. Mittheilung „Neue Beobachtungen über Bindungswechsel u. s. w.“ bemerken wir, dass der Diresorcintetraäthyläther in concentrirter Schwefelsäure sich mit citronengelber Farbe löst, die auf Zusatz von Essigsäureanhydrid in schönes Blauviolett übergeht. Dieselbe Reaction zeigt das Diresorcin selbst und auch sein Tetracetat. Die Färbung ist so intensiv, dass sie bei Anwendung äusserst kleiner Diresorcinmengen noch zu bemerken ist, wenn man verfährt, wie folgt.

Wenige Milligramme der Probe wurden mit circa 1 cm^3 concentrirter Schwefelsäure übergossen, 1—2 cm^3 Essigsäureanhydrid hinzugefügt und 5—10 Minuten im kochenden Wasserbade erwärmt.

Auf Zusatz von sehr viel Wasser oder besser auf Zusatz von überschüssigem Alkali verschwindet die Färbung vollkommen.

Reines Phloroglucin aus Maclurin zeigte unter diesen Umständen keine violette sondern nur eine gelbe bis gelbbraune Färbung. Ebenso Phloroglucin, welches aus synthetischem, diresorcinhältigem durch's Acetat hindurch dargestellt worden war. Die Reinigung war hier durch Umkrystallisiren des Triacetylphloroglucins erfolgt. Auch nach Skraup[1] gereinigtes Phloroglucin verhielt sich negativ. Hingegen lieferte käufliches synthetisches Phloroglucin (Merk) die Reaction sehr intensiv und noch

[1] Monatshefte für Chemie, X, S. 721.

immer recht stark ein von einem der Praktikanten des Instituts nach Will gereinigtes Präparat, welches im Kohlenstoffgehalte ein Plus von 0·4% aufwies.

Daraus geht vor Allem unzweifelhaft hervor, dass nur die Skraup'sche und die Acetatmethode der Reinigung ein diresorcinfreies Präparat liefert. In Bezug auf Bequemlichkeit ist die erstere entschieden vorzuziehen. Nur arbeitet sie bedauerlicherweise mit starkem Verluste. Wir konnten nie mehr als 40—60% des käuflichen an brauchbarem reinem Phloroglucin gewinnen. Die gleiche Ausbeute gibt auch Skraup an.

Um die Empfindlichkeit unserer Reaction zu prüfen, verrieben wir reines Phloroglucin aus Maclurin mit wechselnden Mengen Diresorcins und stellten mit diesen Gemengen die Proben an. Wir erhielten bei einem Zusatze von 0·4% Diresorcin noch immer so deutliche Färbung, dass man die äusserste Grenze der Empfindlichkeit gewiss beträchtlich höher schätzen darf.

Wir möchten bei dieser Gelegenheit noch darauf aufmerksam machen, dass auch aus synthetischem Material gewonnenes reines Phloroglucin in seinem äusseren Krystallhabitus vollkommen dem blättrig krystallinischen Producte gleicht, das man aus den Phloroglnciden des Pflanzenreichs gewinnt. Ein relativ geringer Gehalt von Diresorcin verändert den Krystallhabitus ganz auffallend; das Phloroglucin nimmt dadurch das bekannte körnig-krystallinische Aussehen des käuflichen Präparates an.

Über die Verbindungen des Phtalimids mit Phenolen

(Vorläufige Mittheilung.)

von

Dr. Oscar Ostersetzer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Reichenberg.

In dem deutschen Reichspatente Nr. 44268 vom 25. August 1887, welches seither erloschen ist, wird Herrn Dr. Ludwig Reese in Leipzig der gesetzliche Schutz für ein Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffes zugesprochen, den der Erfinder Phtalimidblau nennt und seiner chemischen Natur nach als „Resorcinphtalimidinsulfosäure" bezeichnet.

Derselbe wird nach der Patentschrift durch Condensation eines Moleküls Phtalimid mit zwei Molekülen Resorcin vermittelst concentrirter Schwefelsäure bei 100° dargestellt, die entstandene Sulfosäure durch Zusatz von Wasser, in dem sie unlöslich ist, abgeschieden und in das Natronsalz überführt.

Die Verbindung, über deren Constitution nichts Näheres bekannt ist, schien mir aus folgenden Gründen zur Untersuchung einzuladen.

Erstens bedarf die Benennung „Resorcinphtalimidinsulfosäure" einer Richtigstellung, respective des Ersatzes durch eine, der Constitution des Körpers thatsächlich entsprechende Nomenclatur; als „Phtalimidin" bezeichnet Graebe[1] das Reductionsproduct des Phtalimids von der Formel $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle NH$, von dem doch der vorliegende Körper unmöglich deriviren kann.

[1] Berliner Berichte, 17, 2598.

Zweitens aber vermuthete ich aus der Analogie der Darstellungsweise, dass wir es da mit dem Sulfoderivate eines dem Fluoresceïn conform zusammengesetzten Körpers zu thun haben, der sich von demselben durch die Imidgruppe an Stelle eines Sauerstoffatomes unterscheidet, und dessen Constitution durch folgendes Schema versinnlicht werden könnte.

$$C_6H_4\begin{cases}—CO—NH \\ —C—(C_6H_3OH)_2O\end{cases}$$

Um mir über die Stichhältigkeit dieser Vermuthung Klarheit zu verschaffen, unternahm ich es, das Verhalten dieses Körpers wie auch das Verhalten des Phtalimids gegen andere Phenole näher zu untersuchen und festzustellen, wie weit dem Phtalimid die Fähigkeit, phtaleïnartige Derivate zu bilden, zukommt.

Wenn auch meine bisherigen Versuche noch kein positives Ergebniss lieferten, so will ich doch die erhaltenen Resultate veröffentlichen, um mir für die nächste Zeit das Anrecht auf dieses Gebiet zu wahren.

Zur Darstellung der Sulfosäure wurden ein Molekül Phtalimid und zwei Moleküle Resorcin innig vermischt, mit ungefähr dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade unter stetem Umrühren solange erhitzt, bis die Masse homogen und dünnflüssig geworden ist; die grünlich schwarze Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser verrührt, wobei sich die Sulfosäure abscheidet.

Nach dem Absaugen wurde in Alkohol gelöst und auskrystallisiren gelassen, wobei sich das schwerer lösliche Phtalimid zuerst abscheidet und auf diese Weise entfernt werden kann.

Die Sulfosäure kann aus Alkohol nicht krystallisirt erhalten werden; lässt man die alkoholische Lösung derselben bei Zimmertemperatur stehen, so zeigen sich bei entsprechender Concentration wohl Anfänge von Krystallisation, die hie und da sogar ziemlich deutliche Gestalt annehmen; später aber verwischen sich dieselben wieder, es bildet sich eine syrupöse Masse, die nach Entfernung des Alkohols zu einem braunen Kuchen erstarrt.

Derselbe zerfällt nach dem Trocknen zu einem hellgelben Pulver, welches sich durch Umlösen in siedender Essigsäure reinigen lässt.

Das so erhaltene mikrokrystallinische Product ist von hellgelber Farbe und nicht unzersetzt schmelzbar: in Benzol, Chloroform und Äther ist es unlöslich, in Äthyl-, Methylalkohol und Essigsäure löst es sich, besonders beim Erwärmen, leicht und lässt sich aus letzterem Lösungsmittel durch Wasserzusatz ausfällen.

In Alkalien und deren Carbonaten löst es sich mit tiefrother Farbe und intensiv grüner Fluorescenz.

Concentrirte Salpetersäure löst die Verbindung in der Wärme und scheidet die Lösung beim Verdünnen ein gelblich graues Nitroproduct ab; die Lösung in Schwefelsäure zeigt eine tief blaurothe Farbe und lässt auf Wasserzusatz ein schmutzig graues Zersetzungsproduct zu Boden fallen. Verbrennung, Schwefel- und Stickstoffbestimmung führen übereinstimmend zu der Formel $C_{20}H_{13}O_7NS$, welche Zusammensetzung der eingangs erwähnten Voraussetzung entspricht.

Von Derivaten, die durch ihre Natur über die Constitution des Körpers Aufschluss ertheilen könnten, wurden Folgende darzustellen versucht.

Natronsalz.

Löst man die Sulfosäure in überschüssiger Natronlauge und versetzt mit einem mehrfachen Volumen absoluten Alkohols, so scheiden sich aus der stark fluorescirenden Lösung dunkel gefärbte Krystalle aus, die abfiltrirt und mit absolutem Alkohol gewaschen werden; durch Wiederauflösen in wenig Wasser und Ausfällen mit Alkohol können sie leicht rein erhalten werden und besitzen dann die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_7NSNa + 7\,H_2O$. Es ist folglich von den drei ersetzbaren Wasserstoffatomen nur eines durch Natron ersetzt und kann das Salz daher als zweifach saures bezeichnet werden.

Das Natronsalz, wie auch das genau auf dieselbe Art erhältliche Ammoniumsalz sind in Wasser leicht löslich und färben animalische Fasern in trüben graublauen Tönen an; mit den Salzen aller nicht der Gruppe der Alkalien angehörenden Metalle geben sie in Wasser unlösliche Niederschläge.

Acetylverbindung.

Erhitzt man die Verbindung mit dem 3—4fachen Gewichte Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 150—160° und giesst die so erhaltene tiefrothe Lösung in absoluten Alkohol, so scheidet sich ein braungelber Niederschlag ab; derselbe wurde in heisser Essigsäure gelöst, mit überschüssigem Alkohol versetzt und durch öfteres Wiederholen dieser Operation in reinem Zustande erhalten.

Bei 130° getrocknet und der Analyse unterworfen, zeigte der Körper die Zusammensetzung $C_{20}H_{11}O_7NS.(C_2H_3O)_2$, es sind folglich zwei Hydroxylwasserstoffe durch den Acetylrest ersetzt, während die anderen zwei Hydroxyle offenbar wie beim Fluorescëin unter Wasserabspaltung die Bindung beider Resorcinmoleküle unter einander bewerkstelligt haben.

Die Verbindung löst sich in Alkohol, Chloroform und Essigsäure beim Erhitzen und scheidet sich beim Erkalten, rascher auf Zusatz von Alkohol als gelbgrünes krystallinisches Pulver aus.

Wässerige und alkoholische Alkalien lösen sie mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz; gegen Reagentien, z. B. Salpetersäure und Schwefelsäure verhält sie sich der nicht acetylirten Verbindung sehr ähnlich.

Es wurde ferner versucht, Derivate darzustellen, die darüber Aufschluss geben könnten, was für eine Function und Stellung dem Schwefelsäurerest im Molekül zukommt.

Obwohl die Zusammensetzung dafür spricht, dass es sich hier um eine Monosulfosäure handelt, gelang es doch nicht, an dem Körper eine jener Reactionen durchzuführen, die den aromatischen Sulfosäuren eigen sind.

Versuche, die SO_3H-Gruppe durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr abzuspalten, oder aber durch Einwirkung von PCl_5 ein Sulfochlorid darzustellen, blieben erfolglos; da ferner die fast vollkommene Unlöslichkeit in Wasser auch eine bei den übrigen Sulfosäuren seltene Eigenschaft ist, so möchte ich mich veranlasst sehen, die Substanz nicht als Sulfosäure anzusprechen, sondern mit jenem Körper für verwandt zu halten, den Bayer[1] aus Phtalsäureanhydrid, Resorcin und

[1] Annalen f. Ch. u. Ph., 183. 27.

Schwefelsäure bei 100°, also auf eine der Darstellung vorliegender Verbindung ganz analoge Weise erhalten hat.

Bayer lässt es bei seiner Substanz dahingestellt sein, ob die Schwefelsäure mit einem Hydroxyl eine ätherartige Verbindung bildet (wogegen in unserem Falle allerdings die Darstellbarkeit einer Diacetylverbindung spricht), oder ob sich das SO_3 an die CO-Gruppe anlagert.

Vielleicht wird es mir in einer nächsten Mittheilung gelingen, diese Frage ihrer Lösung zuzuführen.

Zur Substitution aromatischer Kohlenwasserstoffe

von

Dr. O. Srpek.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Bekanntlich tritt bei aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten die Substitution durch Halogene in der Seitenkette bei erhöhter Temperatur, oder, wie J. Schramm[1] nachgewiesen hat, bei Einwirkung directen Sonnenlichtes ein, während der Ersatz im Kerne bei Abschluss von Licht und bei Gegenwart von Chlorüberträgern stattfindet. Hienach erscheint die Darstellung von zweifach substituirten aromatischen Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel $C_6H_4A, C_nH_{2n}B$ nach zwei verschiedenen Methoden leicht ausführbar, bei welchen die Verbindungen C_6H_4A, C_nH_{2n-1} oder $C_6H_5C_nH_{2n}B$ als Zwischenproducte gewählt werden.

Versuche, das *p*-Brombenzylchlorid darzustellen, welches anderweitig verwendet werden sollte, haben nun ein ganz eigenthümliches, von der erwähnten Regel abweichendes Resultat ergeben.

Zunächst ging ich vom Benzylchlorid aus, das bei Gegenwart von Jod allmälig im Dunklen mit der auf 1 Molekül berechneten Menge Brom versetzt wurde, und zwar wurden zu 100 *g* Benzylchlorid 5 *g* Jod zugesetzt und 126 *g* Brom langsam zutropfen gelassen. Nach etwa 36 Stunden war die ganze Brommenge eingetragen, nach weiteren 12 Stunden war das Brom soweit aufgenommen, dass der Kolbeninhalt nur schwach gefärbt erschien. Nun wurde die Flüssigkeit in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, die Mutterlauge abgesaugt und durch

[1] Bd. XVII, 2922. XVIII, 850, 606, 1272.

Waschen mit Alkohol entfernt und so schön weisse Nadeln erhalten. Scharf abgepresst wog das rohe Product 55 *g*. Dieser Körper ist in Benzol, Äther, Petroläther, sowie in heissem Alkohol leicht, in kaltem Weingeist schwer löslich und greift der Dampf die Augen empfindlich an.

Beim Umkrystallisiren aus Alkohol steigt der anfängliche Schmelzpunkt von 36° langsam auf 56° C., dann nach etwa 10—12 maligem Umkrystallisiren auf 59° C., dann aber nicht mehr. Trotzdem aber liegt, wie die Analysen zeigen, ein Gemisch vor. Die Analyse erfolgte derart, dass einmal in Alkohol gelöst und mit concentrirter Silbernitratlösung bei möglichst abgehaltenem Tageslichte gekocht, also das Halogen der Seitenkette ermittelt, das andere Mal der Gesammthalogengehalt nach Carius bestimmt wurde. In beiden Fällen wurde das gewogene Halogensilber im Chlorstrom bis zum constanten Gewichte erhitzt.

Die Daten zeigen durchwegs, dass Brom allerdings in den Kern, aber auch in die Seitenkette an die Stelle des Chlors eingetreten und die Substanz, deren Schmelzpunkt in keinerlei Weise erhöht werden konnte, ein Gemisch von vorwiegend *p*-Brombenzylbromid (Schmelzpunkt 61°) mit einer im Kern und in der Seitenkette gechlorten Verbindung ist.

	Seitenkette		Gesammthalogen	
Schmelzpunkt	Chlor	Brom	Chlor	Brom
45° C.	2·20%	28·18%		
52	3·19	28·12	7·6 %	51·99%
58—59	3·25	27·80	8·01	51·69

Rechnet man die gefundene Chlormenge auf Brom um, so zeigt sich, dass der Halogengehalt in allen Fällen die Zahlen etwas übersteigt, welche sich für ein zweifach substituirtes Toluol berechnen.

Eine zweite, wie beschrieben, ausgeführte Bromirung gab ganz dieselbe Substanz, auch hier liessen sich durch Umkrystallisiren keine höher als 58—59° schmelzenden Fractionen erhalten, und enthielten alle Krystallisationen schon beim Kochen mit Silbernitrat abspaltbares Brom. Dasselbe eigenthümliche Resultat lieferte die Chlorirung von reinem *p*-Bromtoluol. Sie erfolgte in einem Kolben, der mit elastischen Zu- und Abfuhrsschläuchen

versehen und im directen Sonnenlichte auf einer ziemlich empfindlichen Wage aufgehängt war.

Das eingefüllte Bromtoluol wurde durch sehr gelindes Erwärmen verflüssigt, hierauf ohne weiteres Erhitzen ein rascher Chlorstrom eingeleitet. 50 *g* Bromtoluol brauchten drei Stunden, bis die für 1 Atom Chlor berechnete Gewichtszunahme von 21 *g* eingetreten war. Nach dem Erwärmen, Absaugen, Waschen mit Alkohol und scharfem Abpressen erhielt ich 28 *g* krystallisirte Substanz. Die Verarbeitung erfolgte genau so wie früher, auch hier stieg der Schmelzpunkt sehr allmälig und blieb dann bei 52° C. stehen. Alle Fractionen schieden mit Silbernitrat erwärmt Bromsilber ab.

Schmelzpunkt	Seitenkette		Gesammthalogen	
36°	1·9 % Cl	31·6% Br	13·8% Cl	43·4 % Br
52°	3·26	27·8	7·9	50·76

Auch hier findet man nach Zurechnung des auf Brom berechneten Chlors zu der gefundenen Brommenge höhere Zahlen, als sich für ein Dibromtoluol berechnen, dass also allen Fractionen in kleiner Menge höher substituirte Toluole anhaften müssen.

Trotz der Differenz in Zusammensetzung und Schmelzpunkt ist die in beiden Fällen erhaltene krystallisirte Verbindung im Wesentlichen nichts Anderes als *p*-Brombenzylbromid, dem schwer zu beseitigende halogenreichere Verunreinigungen anhaften. Abgesehen von den mitgetheilten Daten, spricht dafür vor Allem der Umstand, dass durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung, die nebenbei bemerkt, rasch verläuft, reichliche Mengen einer in kleinen Blättchen krystallisirenden, bromhältigen Säure gebildet werde, die nach Schmelzpunkt (251° C.) und Löslichkeit in Alkohol, Äther und Wasser zweifellos *p*-Brombenzoësäure ist.

Die Entstehung des Brombenzylbromids lässt sich in keiner Weise erklären, als durch die Annahme, dass Chlor und Brom sich auch in aromatischen Verbindungen, u. zw. gegenseitig verdrängen können und die verdrängten Elemente gleichfalls substituiren, welche Annahme aber die gleichzeitige Entstehung eines zweifach gechlorten Toluols, vielleicht von *p*-Chlorbenzylchlorid bedingt.

Ich habe versucht, letzteres aus den öligen Nebenproducten und alkoholischen Mutterlaugen zu isoliren, es ist mir dies nicht gelungen, doch ist die Anwesenheit desselben ziemlich wahrscheinlich, da die öligen Nebenproducte mit alkoholischem Silbernitrat gekocht, relativ viel mehr Chlor abgeben als die krystallisirte Substanz.

Nimmt man die gleichzeitige Bildung von Brombenzylbromid und Chlorbenzylchlorid als erwiesen an, so kann man sie durch folgende Reactionen erklären: Bromtoluol und Chlor geben anfänglich entweder Brombenzylchlorid oder Chlorbenzylchlorid. Im ersten Fall wird das Brombenzylchlorid durch weitere Einwirkung des Chlors in Chlorbenzylchlorid verwandelt und das verdrängte Brom durch die Einwirkung des Lichtes unterstützt auf unverändertes Bromtoluol normal unter Bildung von Brombenzolbromid wirken, welche Reaction im ersten Falle unmittelbar nach der Bildung des Chlorbenzylchlorids eintritt. In ähnlicher Art kann der anormale Verlauf der Bromirung des Benzylchlorids in zweifacher Weise aufgefasst werden. In beiden Processen wirken die verdrängten Halogene gemäss den Reactionsbedingungen — im Derivate den Kern — im Licht die Seitenkette substituirend, die Einwirkenden aber ebenso auch verdrängend. Welche Folge von Reactionen, wie sie früher erwähnt wurden, wahrscheinlicher ist, kann nicht entschieden werden.

Ich habe versucht, ob Brom und Chlor auch substituirende Gruppen zu verdrängen vermögen und desshalb die Einwirkung von Brom und Chlor auf *o*- und *p*-Nitrotoluol vorgenommen, dabei aber gefunden, dass im directen Sonnenlichte bei gewöhnlicher Temperatur nicht die geringste Einwirkung erfolgt. Dieser negative Verlauf zeigt, dass Sonnenlicht auf den Eintritt von Halogen in die Seitenkette nicht allgemein erleichternd wirkt, sondern der Verlauf ebenso wie durch Steigerung der Temperatur von den im Kerne befindlichen Substituenten abhängig ist.

Ebenso resultatlos verlief der Versuch, Toluol durch Jod im directen Sonnenlichte zu verändern.



SITZUNGSBERICHTE

DER

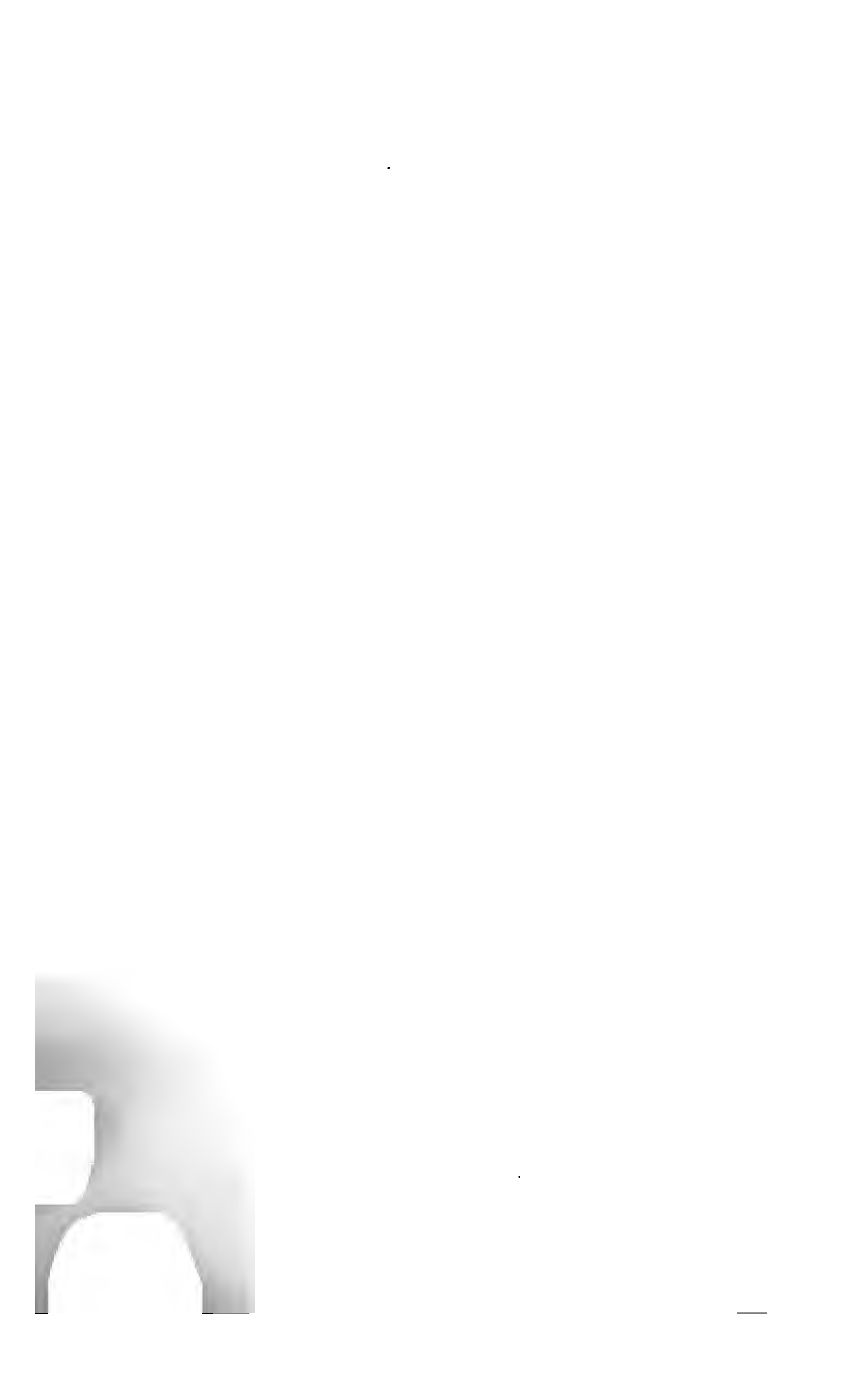
KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. VIII. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.



XIX. SITZUNG VOM 9. OCTOBER 1890.

Der Vicepräsident der Akademie, Herr Hofrath Dr. J. Stefan, führt den Vorsitz und begrüsst die Mitglieder der Classe bei Wiederaufnahme der akademischen Sitzungen und insbesondere das neu eingetretene Mitglied Prof. Dr. V. v. Ebner.

Hierauf gibt der Vorsitzende Nachricht von dem Ableben des wirklichen Mitgliedes dieser Classe, Hofrath Dr. Ludwig Barth Ritter von Barthenau, am 3. August in Wien, und des wirklichen Mitgliedes der philosophisch-historischen Classe, em. Prof. Dr. Lorenz Ritter v. Stein, am 23. September l. J. in Weidlingau.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die im Laufe der Ferien erschienenen akademischen Publicationen vor, und zwar:

Den 40. Jahrgang des Almanachs der kaiserlichen Akademie für das Jahr 1890; ferner von den

Sitzungsberichten der Classe, Jahrgang 1890, Abtheilung I, Heft IV—V (April—Mai); Abtheilung II a, Heft IV—VI (April bis Juni); Abtheilung II. b., Heft IV—VI (April—Juni) und die

Monatshefte für Chemie Nr. VI (Juni) und Nr. VII bis VIII (Juli—August) 1890.

Für die Wahl zu Mitgliedern dieser Classe sprechen ihren Dank aus, und zwar:

Das wirkliche Mitglied Prof. Dr. V. v. Ebner in Wien, die correspondirenden Mitglieder im Inlande Prof. Dr. M. Willkomm in Prag und Prof. Dr. H. Weidel in Wien, schliesslich

das correspondirende Mitglied im Auslande Prof. Ph. van Tieghem in Paris.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt eine Anregung der Akademie der Wissenschaften zu Bologna, betreffend den Zusammentritt eines neuerlichen Congresses in Rom zur Feststellung eines Anfangs-Meridians für Längen- und Zeitbestimmung und stellt das Ersuchen um Berathung dieses Gegenstandes im Schoosse der kaiserlichen Akademie und um möglichst schleunige Berichterstattung hierüber.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der n. ö. Statthalterei vorgelegten Tabellen über die in der Winterperiode 1889/90 am Donaustrome im Gebiete des Kronlandes Niederösterreich und am Wiener Donaucanale stattgehabten Eisverhältnisse.

Das c. M. Prof. Dr. Richard Maly in Prag übersendet eine im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag vom Assistenten L. Storch ausgeführte Untersuchung, betitelt: „Zur Frage der Constitution des Thioharnstoffes" I.

Das c. M. Prof. Dr. Richard Maly in Prag übersendet ferner eine Arbeit des Herrn Carl Haaf aus dem Laboratorium des Prof. v. Nencki in Bern, betitelt: „Zur Kenntnis der Guanamine."

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet eine im physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. J. Klemenčič ausgeführte Arbeit, betitelt: „Einige Bemerkungen über Normalwiderstände."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege", von Herrn Prof. J. Oser am chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Wien.
2. „Über Conographie. Ein Beitrag zur constructiven Geometrie der Kegelschnitte", von Herrn Adalbert Breuer, Prof. an der k. k. Staats-Oberrealschule in Trautenau.

Herr August Adler, Supplent an der k. k. Staats-Oberrealschule in Klagenfurt, übersendet eine Abhandlung: „Über

die zur Ausführung geometrischer Constructionsaufgaben zweiten Grades nothwendigen Hilfsmittel."

Herr Dr. Gejza Bukowski übersendet einen vorläufigen Schlussbericht über seine geologische Reise in Kleinasien, ddo. Bochnia, am 25. Juli 1890.

Herr Franz v. Dobrzyński, Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Lemberg, übersendet folgende Mittheilung: „Über die photographische Wirkung der elektromagnetischen Wellen".

Herr Prof. Dr. A. Grünwald in Prag übersendet folgende weitere Mittheilung: „Über das sogenannte II. oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum von Dr. B. Hasselberg und die Structur des Wasserstoffes."

Das w. M. Prof. A. Lieben überreicht nachstehende zwei Arbeiten:

1. „Über eine neue quantitative Methode zur Bestimmung der freien Salzsäure des Magensaftes", von Dr. A. Jolles in Wien.
2. „Über Veratrin", von Dr. S. Stransky in Budapest.

Das c. M. Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Über Congruenzen mit mehreren Unbekannten."

Der Secretär legt Angaben über die Arbeiten der Tiefsee-Expedition vor.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Ph. van Tieghem et H. Douliot, Recherches comparatives sur l'Origine des membres endogènes dans les plantes vasculaires. Paris, 1889; 8°.

nicht allein an das Kohlenstoffatom des Harnstoffes, sondern auch an den Rest der Essigsäure gebunden ist, was er durch die Formel

```
NH
‖
C—S—CH2
|   |
NH——CO
```

für das Thiohydantoin zum Ausdrucke brachte.

Diese erschienen dann nicht mehr als Derivate des Thioharnstoffes von der symmetrischen Formel, sondern als Abkömmlinge eines Isomeren

```
NH
‖
C—SH
|
NH2
```

des Isothioharnstoffes.

Eine solche Auffassung eines Thioharnstoffabkömmlings findet sich schon einige Jahre früher (1877) in einer aus Nencki's Laboratorium hervorgegangenen Arbeit Jäger's[1] über Phenylthiohydantoinsäure, welche dieser Phenylcarbodiimidosulfoessigsäure nennt und die er aus Rhodanammonium, Anilin und Monochloressigsäure erhielt:

```
NH
‖
C—S—CH2—COOH
|
NHC6H5;
```

sie gab bei der Spaltung Phenylharnstoff und Thioglycolsäure. Gleichzeitig untersuchte auch Rathke[2] die phenylirten Thioharnstoffe, und er wurde durch die Löslichkeit dieser Körper in Alkalien ebenfalls zur Annahme einer Hydrosulfylgruppe in denselben geführt. Diphenylthioharnstoff ist demnach entsprechend der Formel

```
  //NC6H5
C—SH
  \NHC6H5
```

---

[1] J. f. pr. Ch., (2), **16**, 17.

[2] Ber. d. d. ch. G., **12**, 772; **14**, 1778.

constituirt aufzufassen. Durch die Einwirkung von Bromäthyl stellte er daraus das Bromhydrat des Äthyläthers dar:

$$C\begin{array}{l}\nearrow\!\!\!\!\nearrow N C_6H_5 \\ -S-C_2H_5.HBr. \\ \searrow NHC_6H_5\end{array}$$

Früher schon hatte Claus[1] durch Einwirkung von Jodäthyl auf Thioharnstoff einen Körper erhalten, dem er die Formel

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ \mid \nearrow J \\ C \\ \vdots \searrow S-C_2H_5 \\ NH_2 \end{array}$$

gibt; Bernthsen und Klinger[2] haben das analoge Methyl- und Benzylderivat hergestellt und schliessen sich in Bezug auf die Constitution der gewonnenen Körper der Ansicht von Claus an. Danach sind die Producte durch Addition von Halogenalkylen an den symmetrischen Thioharnstoff entstanden, wie auch Liebermann die Bildung von Thiohydantoine als aus primär gebildetem Additionsproducte von symmetrischem Thioharnstoffe und Monochloressigsäure unter Abspaltung von Chlorwasserstoff auffasst.

Dieser Vorstellung steht jene von Rathke gegenüber, die schon dem Ausgangskörper, dem Thioharnstoffe, die unsymmetrische Formel zuertheilt. Die Einwirkung der Halogenalkyle besteht in einer Substitution des Wasserstoffes der Hydrosulfylgruppe durch das Alkyl. Er findet eine weitere Stütze für seine Ansicht in dem eigenthümlichen Charakter der Verbindungen des Thioharnstoffes mit Metallsalzen.

Durch die modernen Anschauungen über Tautomerie, die auch auf Thioharnstoff ausgedehnt worden sind,[3] ist die Frage nach der Constitution des Thioharnstoffes insoweit in den Hintergrund getreten, als eben diese Lehre die Möglichkeit zugibt, dass die Reactionen eines Körpers nicht immer durch eine Formel gedeutet werden können, dass er je nach Verhältnissen, die nicht

---

[1] Ber. d. d. ch. G., 8, 43; Ann. d. Ch, 179, 146.

[2] Ber. d. d. ch. G., 11, 492; 12, 574.

[3] Laar, Ber. d. d. ch. G., 18, 648.

immer genau erforscht sind, entsprechend einer oder der zweiten Formel reagirt. In dieser Weise sind auch die Resultate der Arbeiten von Hantsch über die Amidothiazole[1] und jene von Gabriel[2] über die substituirten ψ-Thioharnstoffe erläutert worden.

Für den Thioharnstoff hätte man danach zwei tautomere Formen

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CS \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} NH \\ \| \\ C{-}SH \\ | \\ NH_2 \end{matrix},$$

die eines Thiocarbaminsäureamids und die eines Thiocarbaminsäureimids (oder Imidothiocarbaminsäure Bernthsen[3]).

Nun ist es aber noch nicht sichergestellt, ob hier wirklich eine Tautomerie vorliegt, insofern als es möglich ist, dass dem Thioharnstoffe nur eine der beiden Formeln zukommt. Auch die Frage der Desmotropie kann nicht ganz von der Hand gewiesen werden.[4] Tritt doch der Thioharnstoff, wenn er aus Rhodanammonium gewonnen wird, in Form von langen Nadeln auf, die erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser in die dicken rhombischen Krystalle übergehen, die als Kriterium der Reinheit gelten. Können nicht dabei solche geringfügige Umlagerungen, wie sie der Übergang einer desmotropen Form in die andere verlangt, auftreten, da doch die relativ bedeutende Umwandlung in Rhodanammonium beim Stehen der wässerigen Lösung des Thioharnstoffes bei gewöhnlicher Temperatur vorsichzugehen scheint?

Beiträge zur Lösung dieser interessanten Frage, vor Allem die Erledigung jenes Theiles derselben, der sich auf die Ermittlung der Structur des Thioharnstoffes unter Anwendung von gelinde wirkenden Mitteln bei Vermeidung höherer Temperatur bezieht, stellte ich mir als Aufgabe.

---

[1] Ann. d. Ch., **249**, 31.

[2] Ber. d. d. ch. G., **22**, 2984.

[3] Ann. d. Ch., **211**, 85.

[4] Vergl. Hantsch, Ann. d. Ch., **250**, 262. Der dort angegebene zweite Schmelzpunkt des Thioharnstoffes (149°), den der geschmolzene und wiedererstarrte Körper zeigt, ist der constante Schmelzpunkt des Systems Rhodanammonium $\rightleftarrows$ Thioharnstoff.

Kommt dem Thioharnstoffe die Constitution eines Thiocarbaminsäureimids oder Carboamidoimidomercaptans zu, so ist zu erwarten, dass er sich Oxydationsmitteln gegenüber wie ein Mercaptan verhalten und je nach Umständen ein Disulfid oder vielleicht sogar eine Sulfosäure liefern wird.

Ich habe zuerst diese Oxydationen, und zwar in saurer Lösung unter Anwendung verschiedener Mittel vorgenommen.

I. Oxydation des Thioharnstoffes mit Hilfe von Jod.

Trotzdem diese Versuche fast eine Wiederholung jener von Claus[1] erscheinen, so habe ich sie doch ausgeführt, weil man im Jod ein weit weniger energisches Mittel vor sich hat, als in den von Claus benutzten anderen Halogenen, und eben dieses auch leichter eine Beurtheilung des Verlaufes der Reaction in quantitativer Hinsicht zulässt.

Claus erhielt bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf concentrirte alkoholische Lösungen, unter besonderen Verhältnissen auch auf eine Mischung von Thioharnstoff mit zur Lösung unzureichenden Wassermengen Substanzen, die er als Chlor-, beziehungsweise Bromthioharnstoff bezeichnet, und die beste Ausbeute, wenn er auf 1 Mol. Thioharnstoff 1 Mol. Brom anwandte. Dem so erhaltenen Körper gab er die empirische Formel $(CSN_2H_4)_2Br_2$ und fasst ihn als Additionsproduct besonderer Art auf:

```
NH2        NH2
 | /Br Br\  |
C---S--S---C
 |          |
NH2        NH2
```

Ich vollführte die Einwirkung von Jod auf eine kalte wässerige Thioharnstofflösung in grosser Verdünnung und verfolgte sie titrimetrisch. Die erstere Lösung enthielt 1·002 *g* in 100 cm^3, die verwendete Jodlösung war 0·0701-normal. Würde 1 Mol. Thioharnstoff 1 At. Jod verbrauchen, so würden 10 cm^3 der Thioharnstofflösung 18·8 cm^3 Jodlösung nöthig haben.

Zu 10 cm^3 der Thiolösung wurde solange Jodlösung zugefügt, bis Jodkaliumstärkekleister freies Jod anzeigte. Das war beim

[1] Ann. d. Ch., 179 135.

15. Cubikcentimeter eingetreten. Die Flüssigkeit blieb selbst nach einem grösseren Zusatze von Jod völlig klar; auch nach längerem Stehen fand keine weitere Jodabsorption statt.

Da es wohl denkbar war, dass das Auftreten von freier Jodwasserstoffsäure in Folge der Reaction zu einem Gleichgewichtszustande zwischen den reagirenden Körpern führt, so versuchte ich die frei werdende Säure successive theilweise durch Natriumbicarbonat abzusättigen. Doch führte das nicht zum Ziele, denn je grösser die Menge des in Reaction getretenen Jods war, somit je mehr des Reactionsproductes entstanden war, ein desto grösseres, schwer zu ermittelndes Säurequantum ist nöthig, um die Zersetzung des in Lösung befindlichen Körpers zu verhindern. Ist eine Säuremenge unzureichend, so tritt nach wenigen Augenblicken die Abscheidung von Schwefel auf. Aber selbst da ist es nicht möglich, über den Betrag von 15 cm^3 hinauszugehen.

In den ohne Zusatz von Natriumbicarbonat erhaltenen Lösungen ist nun leicht die Existenz eines Körpers nachzuweisen, der auch bei Anwendung anderer Oxydationsmittel entsteht und der sich durch sein sehr schwer lösliches Nitrat kennzeichnet. Versetzt man diese Lösungen mit einer kalt gesättigten Kalilösung, so scheiden sich nach kurzer Zeit weisse, kleine Krystalle des erwähnten Nitrats aus, von denen unten die Rede sein wird.

II. Oxydation mit Hilfe von Kaliumpermanganat.

Die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine mit Schwefel- oder Salpetersäure versetzte wässerige Lösung von Thioharnstoff vollzieht sich unter Erwärmung und rascher Entfärbung der zufliessenden Chamäleonlösung. Nach Zusatz einer gewissen Menge des Oxydationsmittels bleibt die Färbung bestehen, oder besser gesagt, sie verschwindet nur sehr langsam, während dessen sich die Flüssigkeit trotz Säureüberschuss schwach bräunlich färbt; die völlige Entfärbung tritt nicht mehr ein.

Wird die Flüssigkeit nun erwärmt, so scheidet sich Schwefel ab; ich arbeitete daher zur Vermeidung des Einflusses der Reactionswärme unter Eiskühlung.

Verwendet wurde eine Lösung, die in 100 cm^3 5·071 *g* Thioharnstoff enthielt. Die Chamäleonlösung war 0·6619-normal. 1 *g* Thioharnstoff würde, wenn 1 At. Sauerstoff pro Molekül

desselben in Reaction tritt, 39·75 cm^3 Permanganatlösung nöthig haben.

1. 10 cm^3 Thiolösung, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure titrirt, verbrauchten 22·9 cm^3 $KMnO_4$-L. oder 1·13 At. O Aus dieser Lösung konnte durch Alkalinitrate ein Niederschlag erhalten werden, das Nitrat eines schwefelhaltigen Körpers; ich vollführte daher die weiteren Oxydationen in salpetersaurer Lösung.
2. 10 cm^3 Thiolösung, 6 cm^3 HNO_3(44 V.%), 23·25 cm^3 $KMnO_4$, 0 H_2O, 1·15 At. O.
3. 10 cm^3 Thiolösung, 3 cm^3 HNO_3 (44 V.%), 22·5 cm^3 $KMnO_4$, 0 H_2O, 1·12 At. O.
4. 10 cm^3 Thiolösung, 20 cm^3 HNO_3 (44 V.%), 23·4 cm^3 $KMnO_4$, 20 cm^3 H_2O, 1·16 At. O.
5. 10 cm^3 Thiolösung, 10 cm^3 HNO_3 (44 V.%), 25·1 cm^3 $KMnO_4$, 100 cm^3 H_2O, 1·24 At. O.
6. 50 cm^3 Thiolösung, 50 cm^3 HNO_3(44 V.%), 110·55 cm^3 $KMnO_4$, 0 H_2O, 1·10 At. O.

Aus allen Lösungen schied sich das schwer lösliche Nitrat aus; kurze Zeit nach ihrer Herstellung waren sie völlig frei von Schwefelsäure. 3. und 5. waren bräunlich gefärbt.

Die Übereinstimmung ist eine gute und beweist, dass, unabhängig von der Natur der Säure, vom Säuregehalte, wenn er nicht ein geringerer ist, als die einzelnen Stoffe zur Salzbildung bedürfen, und der Wassermenge, wenn diese ein gewisses Mass nicht überschreitet, wodurch die Reaction in eine andere Bahn gelenkt wird, stets ein und dieselbe Menge von Sauerstoff in Reaction tritt, somit immer ein und dasselbe Product oder mehrere Producte in demselben Verhältnisse auftreten.

Für die Darstellung des schwer löslichen Nitrats ist desshalb folgender Weg eingeschlagen worden: 5·5 *g* Thioharnstoff werden in 100 cm^3 Wasser gelöst und 110 cm^3 Salpetersäure vom sp. Gew. 1·22 zugegeben. Hierauf kühlt man in Eis und lässt eine Kaliumpermanganatlösung bis zur Rothfärbung zufliessen (253·5 cm^3 der obigen Concentration). Schon während des Einfliessens der Chamäleonlösung findet die Ausscheidung des Nitrats statt. Man lässt noch etwa eine Stunde in Eis stehen, filtrirt, wäscht mit Eiswasser, bis das Filtrat auf Lackmuspapier kaum

mehr sauer reagirt. Aus den Waschwässern kann man durch Zusatz von stärkerer Salpetersäure noch eine kleine Menge des Nitrats gewinnen.

Die Ausbeute an dem durch wiederholtes Abpressen zwischen Filtrirpapier (und während drei Stunden) im Vacuum getrockneten Nitrat betrug bei verschiedenen Darstellungen 114 bis 123% vom Thioharnstoffe. Der Körper stellt farblose, kleine Prismen dar, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Lösung röthet Lackmuspapier kaum, wohl aber Lackmustinctur; beim Erhitzen zersetzt sie sich allmälig unter Schwefelabscheidung. In verdünnter Salpetersäure ist die Substanz fast unlöslich und wird daher durch diese Säure aus der wässerigen Lösung abgeschieden; auch Alkohol löst sie nicht.

Unter Wasser zersetzt sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit unter Gasentwicklung. Die trockene Substanz ist nur bei Temperaturen nahe bei 0° halbwegs beständig, über Null, besonders wenn sie noch Spuren von Salpetersäure enthielt oder unter der Flüssigkeit schon eine theilweise Zersetzung erfahren hat, zersetzt sie sich unter Aushauchen von Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit spontan und mit Heftigkeit unter Zurücklassung eines gelben Körpers. Sie kann desshalb nicht aufbewahrt werden.

Concentrirte Salpetersäure, wie auch solche von einer Dichte 1·22, oxydirt sie schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig; die Lösung enthält den gesammten Schwefel als Schwefelsäure.

Die wässerige, frische Lösung des Nitrats zeigt folgende Reactionen: Eisenchlorid gibt keine Färbung, ebensowenig Kupfersulfat. Silbernitrat verändert in der Kälte nicht, bei gelinder Wärme tritt Schwefelsilber auf, ebenso auf Zusatz von Ammoniak. Quecksilberoxyd entschwefelt nicht, erst nach Zusatz von Ammoniak, aber auch dann sehr langsam. Bei Zusatz von Natronlauge, Ammoniak, ja selbst Natriumacetat, wird Schwefel sofort, beziehungsweise nach einigen Augenblicken ausgeschieden.

Mit Rücksicht auf die hohe Zersetzlichkeit musste die Substanz für die Analyse immer frisch bereitet werden und durfte nach starkem Abpressen zwischen Filtrirpapier höchstens 2—3 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure verbleiben. Aber auch

dann war der Beginn der Zersetzung durch das Auftreten eines schwachen Blausäuregeruches wahrzunehmen.

Da sich die Substanz beim Erhitzen mit grosser Lebhaftigkeit, jedoch ohne eigentliche Explosion, unter Entwicklung von Untersalpetersäure zersetzt, so war die Elementaranalyse nicht ohne Schwierigkeiten ausführbar. Eine Anzahl von Kohlenstoffbestimmungen verunglückte, und nur eine ungemein langsame, mehrere Stunden verlaufende Verbrennung gab annähernde Zahlenwerthe. Die Wasserstoffbestimmungen lieferten befriedigende Übereinstimmung. Die Bestimmung des Schwefels erfolgte durch Oxydation mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kalisalpeter. Die Salpetersäure wurde mit Hilfe von Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator titrirt.

I. 0·8503 *g* gaben 1·4370 $BaSO_4$, entsprechend 23·23% S.
0·3754 *g* verbrauchten 20·1 *cm*³ NaOH ($J_1 = 0·1397$), entsprechend 47·12% HNO_3.
0·4658 *g* verbrauchten 35·0 *cm*³ NaOH ($J_1 = 0·1397$), entsprechend 47·24% HNO_3.

II. 0·4926 *g* gaben 0·1282 *g* Wasser, 0·1837 *g* CO_2, entsprechend 2·89% H; 10·2% C.

III. 0·4905 *g* gaben 0·1275 *g* Wasser, 0·1835 *g* CO_2, entsprechend 2·90% H; 10·2% C.
0·2866 *g* gaben 75·6 *cm*³ N bei 18·0° und 734·0 *mm*, entsprechend 30·01% N.

IV. 0·5274 *g* gaben 0·1416 *g* H_2O und 0·1864 *g* CO_2, entsprechend 2·98% H; 9·64% C.

V. 0·5270 *g* gaben 0·1449 *g* H_2O und 0·1844 *g* CO_2, entsprechend 3·06% H; 9·54% C.

VI. 0·5258 *g* gaben 0·1559 *g* H_2O und 0·1590 *g* CO_2, entsprechend 3·29% H; 8·25% C.
0·3008 *g* gaben 80·0 *cm*³ N bei 20° und 752·5 *mm*, entsprechend 30·1% N.

VII. 0·2718 *g* gaben 73·0 *cm*³ N bei 19·8° und 752 *mm*, entsprechend 30·39% N.

VIII. 0·5229 *g* gaben 0·1381 *g* H_2O, entsprechend 2·94% H.
0·9254 *g* gaben 1·5585 *g* $BaSO_4$, entsprechend 23·15% S.

	Gefunden							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	—	10·2	10·2	9·64	9·54	8·25	—	—
H	—	2·89	2·90	2·98	3·06	3·29	—	2·94
N	—	—	30·01	—	—	30·1	30·39	—
S[1]	23·23	—	—	—	—	—	—	23·15
HNO_3	47·12 47·24	—	—	—	—	—	—	—

Die Formeln

verlangen:

	$CSN_2H_4.HNO_3$	$CSN_2H_3.NHO_3$	$CSN_2H_2.HNO_3$
C	8·63%	8·70%	8·75%
H	3·60	2·90	2·19
N	30·22	30·44	30·66
S	23·02	23·19	23·36
HNO_3	45·32	45·65	—

Die Zahlen für N und S lassen erkennen, dass eine tiefer eingreifende Zersetzung des Thioharnstoffes nicht stattgefunden hat. Die Wasserstoffbestimmung, die allein unter den drei Formeln entscheiden kann, führt unzweideutig zur Formel $CSN_2H_3.HNO_3$ oder richtiger $(CSN_2H_3)_2(HNO_3)_2 = 2CSN_2H_4+2HNO_3-H_2$.

Diese Verbindung ist wohl mit der von Mac Gowan[2] aus dem Dischwefelharnstoffdichlorid (von Claus) und Salpetersäure dargestellten und auch aus den Mutterlaugen vom Thioharnstoffnitrate, vielleicht in Folge

[1] Eine mehrere Tage im Vacuum gestandene Probe gab: 21·84% S und 46·29% HNO_3.

[2] J. pr. Ch., 33, 190.

eines Gehaltes der Salpetersäure an salpetriger Säure, erhaltenen identisch, wenn sie auch dieser Chemiker als „ziemlich beständig" anspricht.

Für die Bildung dieses Körpers eine ähnliche Deutung anzunehmen, wie sie Claus für die Einwirkung von Halogenen auf Thioharnstoff gegeben hat, ist nicht zulässig, man würde denn dem salpetersauren Thioharnstoffe die Formel

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \diagup NO_3 \\ C \\ | \diagdown SH \\ NH_2 \end{array}$$

geben.

Sie erscheint vielmehr als nothwendige Folge der unsymmetrischen Formel des Thioharnstoffes:

$$\begin{array}{ccccccc} NH & & NH & & NH & & NH \\ \| & & \| & & \| & & \| \\ C-S\,H & & H\,S-C & +O= & C-S & -S- & C & +H_2O \\ | & & | & & | & & | \\ NH_2 & & NH_2 & & NH_2 & & NH_2 \end{array}$$

Dieser Körper, das Carboamidoimidodisulfid, ist nur in Verbindung mit stärkeren Säuren halbwegs beständig. Die freie Substanz oder die Salze mit schwächeren Säuren (Essigsäure) erleiden sehr bald einen Zerfall, wie man ihn bei Disulfiden organischer Körper antrifft. Während jedoch die Disulfide der aliphatischen Reihe erst bei erhöhter Temperatur, z. B. bei der Destillation, Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel erfahren, zeigt der vorliegende Körper in wässeriger Lösung dieses Verhalten schon bei Zimmertemperatur.

Die Ausbeute an einem solchen Körper müsste, wenn er allein sich bilden würde, 181·6% vom Thioharnstoffe sein. Da nur bis 123% erhalten worden sind, so entstanden 67·6% der Theorie.

Der sehr gleichmässige Sauerstoffverbrauch bei der Oxydation macht es höchst wahrscheinlich, dass bei der Oxydation ausser dem schon beschriebenen noch und nur noch ein zweiter Körper von constanter Zusammensetzung auftritt. Da nun 67·6% der Moleküle Thioharnstoff nur $67 \cdot 6 \times 0 \cdot 5$ Atom Sauerstoff brauchen, 100 Moleküle des ersteren aber nach den Versuchen

115 Atome Sauerstoff benöthigten, so verbleiben für die 32·4% der Moleküle noch 81·2 Sauerstoffatome oder 2·5 Atome Sauerstoff pro Molekül Thioharnstoff. Da mit Rücksicht darauf, als nicht die ganze Menge des gebildeten Disulfidnitrats gewonnen worden ist, diese Zahl von 2·5 Atomen eher zu klein als zu gross ist, so ist es wahrscheinlich, dass der zweite Körper, der bei der Oxydation aus Thioharnstoff entsteht, durch 3 Atome Sauerstoff gebildet wird. Unter dieser Annahme sollte die Ausbeute an Disulfidnitrat 74% der Theorie sein.

Dieser zweite Körper müsste die von mir erwartete Carboamidoimidosulfonsäure.

$$\begin{array}{l} NH \\ \| \\ C{-}SO_3H\,, \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

sein und sich in den Mutterlaugen vom Disulfidnitrat finden.

Wird diese Mutterlauge erhitzt, so tritt nur geringe Schwefelabscheidung auf; erhitzt man sie mit Baryumcarbonat oder verdünnten Alkalien, so lässt sich in der Lösung viel Schwefligsäure finden.

Um einen Anhaltspunkt für diese Ansicht zu finden, bestimmte ich die Menge der schwefligen Säure, welche aus dem Filtrate abspaltbar ist. Ein allerdings schon einige Tage gestandenes, somit schwefelsäurehaltiges Filtrat von der Oxydation von 6·4 *g* Thioharnstoff, wobei 123% Disulfidnitrat erhalten worden waren, wurde mit Baryumcarbonat gekocht, der Niederschlag, der viel Sulfit enthielt, der Titration mit Jodlösung unterworfen.

Es wurden darin 0·396 *g* Schwefel als SO_2 gefunden, während das Filtrat in Summa 0·85 *g* Schwefel enthalten konnte. Trotz des längeren Stehens, wobei stets reichliche Schwefelsäurebildung auftritt, und der Verluste an Baryumsulfit, in Folge der Löslichkeit desselben in den grossen Mengen Wasser, die zur Entfernung des Baryumnitrats aus dem Niederschlage aufgewendet werden müssen, konnten somit noch gegen 50% der vorhandenen Schwefelmenge in der Form des Schwefeldioxyds nachgewiesen werden. Diese entstammt höchstwahrscheinlich einer Sulfosäure obiger Zusammensetzung, die schon beim Erhitzen mit schwachen Basen in wässeriger Lösung eine Zersetzung erfahren wird, wie sie aromatische Sulfosäuren erst beim Schmelzen mit Alkalien erleiden.

Eine Gewinnung dieser Sulfosäure aus der Lösung scheiterte bisher an der leichten Zersetzbarkeit derselben und der Schwierigkeit der Entfernung der verschiedenen anorganischen Salze.

3. Oxydation mit Kaliumchlorat.

Die Menge des Oxydationsmittels war so gewählt, dass auf 1 Mol. Thioharnstoff 3 Atome Sauerstoff (zur eventuellen Bildung einer Sulfosäure) kamen. 2·19 *g* Thioharnstoff wurde in 50 *cm*³ Wasser gelöst, viel Salzsäure zugegeben und zu dieser kalten Lösung eine kalt gesättigte Lösung von 3·48 *g* Kaliumchlorat (berechnet 3·53) hinzugefügt. Es trat keinerlei Gas- oder Wärmeentwicklung auf, ebensowenig Schwefelabscheidung. Nach vierstündigem Stehen in der Kälte war noch viel unzersetztes Kaliumchlorat vorhanden. Schwefelsäure war in der Lösung erst nach dem Erhitzen nachzuweisen. Die Reaction ging jedoch nicht in dem gewünschten Sinne vor sich. In der Kälte verlauft sie zu langsam, eine Temperaturerhöhung bewirkt das Auftreten tiefer gehender Zersetzungen.

Die durch Oxydation in der Kälte erhaltene Lösung gab auf Zusatz von Kaliumnitrat eine Abscheidung der Krystalle des Disulfidnitrats. Es spielt sich somit auch hier der Vorgang in dem gleichen Sinne wie in den zwei früheren Fällen ab.

Zu einer näheren Verfolgung lud dieses Oxydationsmittel nicht ein.

4. Oxydation mit salpetriger Säure.

1·1086 *g* Thioharnstoff waren in 100 *cm*³ der Lösung enthalten. Zur Oxydation diente eine Natriumnitritlösung, welche 0·10398-normal war. Unter der Voraussetzung, dass die salpetrige Säure oxydirt, indem sie selbst zu Stickoxyd wird, und der Annahme, dass 1 Mol. Thioharnstoff 0·5 Atome Sauerstoff benöthigt, entspricht 1 *cm*³ der Nitritlösung 7·9025 *mg* Thioharnstoff, somit 10 *cm*³ der Thioharnstofflösung 14·03 *cm*³ Nitritlösung.

10 *cm*³ der Thioharnstofflösung wurden mit Salpetersäure angesäuert, mit der Nitritlösung titrirt und der Endpunkt der Reaction durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkekleisterpapier ermittelt; er ist schwer zu erkennen. Die Flüssigkeit färbt sich braungelb (nach dem 5. Cubikcentimeter am tiefsten), es entwickeln sich Gasblasen; nach und nach verblasst die Färbung. Verbraucht wurden: 8·1—8·2—8·6 *cm*³ Nitritlösung. Die titrirte

Lösung enthielt keine Schwefelsäure und kein Rhodan[1]; nach einiger Zeit setzte sie Disulfidnitrat in schönen Kryställchen ab.

Aus dem Verhältnisse $\frac{8 \cdot 10}{14 \cdot 03}$ ergibt sich, dass 1 Mol. Thioharnstoff nur 0·288 Atome Sauerstoff verbrauchte.

Ein gleicher Versuch mit einer Baryumnitritlösung unter Anwendung von Salpetersäure, beziehungsweise Schwefelsäure, lieferte ein ähnliches Ergebniss. Statt 18·09 cm^3 (für $^1/_2$ Atom Sauerstoff) wurden: 10·2—10·25—10·40 cm^3 der Nitritlösung benöthigt; es kommen somit hier auf 1 Mol. Thioharnstoff 0·283 Atom O. Die Oxydation führt also auch hier zur Bildung des Disulfidnitrats; die Ausbeute ist weniger günstig als bei der Chamäleonmethode, indem nur etwa 50% des Thioharnstoffes der Disulfidbildung unterliegen.

5. Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in sauerer Lösung.

a) 1·9 *g* Thioharnstoff wurden in 25 cm^3 Wasser gelöst, 20 cm^3 Salpetersäure (sp. Gew. 1·22) und 50 cm^3 Wasserstoffsuperoxyd (1·023 V.% H_2O_2; Theorie 39·7 cm^3) zugegeben. Unter Erwärmung der Flüssigkeit schieden sich die feinen weissen, primatischen Krystalle des Disulfidnitrats aus, welche nach dem Waschen, Abpressen und Trocknen 2·95 *g* wogen, d. i. 155% des Thioharnstoffes oder 84·3% der Theorie. Das Filtrat enthielt noch viel Wasserstoffsuperoxyd.

b) Ferner führte ich auch einen Oxydationsversuch bei Gegenwart von Weinsäure aus, deren Menge zur Bildung eines Tartrats hinreichend war. Es schieden sich, selbst nach Zusatz von Alkohol, keinerlei Krystalle ab; nach einiger Zeit erfolgte jedoch Zersetzung unter Ausfällung von Schwefel.

c) 3 *g* Thioharnstoff in Gegenwart von 2·55 *g* Oxalsäure (0·83 *g* pro 1 *g* Thioharnstoff sind zur Bildung des neutralen Oxalats nöthig) in 50 cm^3 Wasser gelöst, gaben auf Zusatz von 27·5 cm^3 Wasserstoffsuperoxydlösung (mit einem Gehalte

[1] Vergl. Claus, Ann. d. Chem., **179**, 133.

von 2·47 V.% H_2O_2) eine klare Lösung, die nach einigem Stehen Schwefel in Häuten und lange weisse Nadeln eines Zersetzungsproductes des Disulfidoxalats, auf welches ich noch zurückkommen werde, abschied. Durch einen grossen Überschuss von Alkohol lässt sich aus der unzersetzten klaren Lösung nichts ausfällen.

d) Die Analyse des Zersetzungsproductes lehrte, dass in ihm ein Bioxalat vorlag, wesshalb die Oxydation weiterhin bei Gegenwart von soviel Oxalsäure vorgenommen wurde, als zur Bildung eines saueren Oxalats nöthig war.

10 *g* Thioharnstoff werden mit 16·6 *g* Oxalsäure gemischt und mit 80 cm^3 Wasser übergossen; nachdem Sättigung der Lösung eingetreten ist, wobei noch ein Theil der Säure ungelöst bleibt, werden unter Wasserkühlung 130 cm^3 Wasserstoffsuperoxyd (von 1·7 V.% H_2O_2) zugesetzt. Während des Zufliessens des Superoxyds tritt völlige Lösung der Oxalsäure ein und nach ¼ Stunde beginnt die Ausscheidung von kleinen Büscheln nadelförmiger Krystalle und Krystallaggregaten in den Formen des Kugelbaryts.

Nach 1 Stunde ist diese beendet. Die Krystalle werden abgesaugt. Erst nach etwa 10 Stunden begann sich das bis dahin klare Filtrat zu trüben und Schwefel sowie die schon oben erwähnten langen weissen Nadeln des Zersetzungsproductes abzusetzen (Vers. 1).

Bei Anwendung von Wasserkühlung waren in dem Reactionsproducte vorherrschend die nadelförmigen Krystalle vertreten. Bei einem zweiten Versuche mit einer grösseren Menge von Thioharnstoff, wobei Eiskühlung benutzt wurde, traten wieder vornehmlich die kugeligen Aggregate auf.

Bei diesem zweiten Versuche erhielt ich aus 16·35 *g* Thioharnstoff und 27·2 *g* Oxalsäure 30·0 *g* des Krystallgemenges, also 184% des Thioharnstoffes.

Die Krystalle sind in Wasser schwer löslich, die nadelförmigen weit leichter als wie die kugeligen. Ihre wässerige Lösung bleibt bei Zimmertemperatur ziemlich lange klar. Sie lässt sich (in etwa ½ Stunde) ansteigend erwärmen und erst bei 60—65° findet Schwefelabscheidung ohne jegliche Gasentwicklung statt.

Eine bei circa 40—50° bereitete gesättigte Lösung gibt beim Erkalten, selbst nach dem Einstellen in Eis, keine Krystalle. Nach 48 Stunden war Zersetzung eingetreten. Zusatz von Alkali, Ammoniak oder Natriumacetat bewirken schon nach wenigen Augenblicken Ausfällung von dichten Schwefelmassen. In trockenem Zustande ist die Substanz sehr beständig. Von dem Producte der ersten Darstellung wurde eine Analyse vorgenommen.

0·9707 *g* lufttrockene Substanz verbrauchten bei der Titration mit verdünnter Natronlauge (0·1396-normal) unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator 66·9 cm^3, entsprechend 53·15% Oxalsäure. Der während der Titration ausgeschiedene Schwefel, als auch der in der Lösung noch befindliche wurden durch überschüssiges Bromwasser oxydirt; ich erhielt 1·0765 *g* $BaSO_4$, entsprechend 18.72% S.

Wäre die Substanz einheitlich, so würden diese Zahlen jenen, die ein Körper: $[C(NH)NH_2]_2S_2.2C_2H_2O_4.{}^1/_2H_2O$ verlangt, nämlich

53·10% Oxalsäure und 18·85% S,

am nächsten kommen.

Das Verhältniss von 1 Mol. Oxalsäure: 1 Atom S fordert 1 : 0·355, während 1 : 0·352 gefunden wurden.

Das Product der zweiten Darstellung lieferte nach dem Trocknen im Vacumm folgende Zahlen:

I. 0·6982 *g* verbrauchten 55·0 cm^3 Natronlauge und gaben 0·8818 $BaSO_4$.

II. 0·5533 *g* verbrauchten 43·5 cm^3 Natronlauge und gaben 0·7000 $BaSO_4$.

III. 0·6149 *g* verbrauchten 48·1 cm^3 Natronlauge.

IV. 0·3379 *g* gaben 0·2446 *g* CO_2 und 0·1285 *g* H_2O, entsprechend 19·74% C, beziehungsweise 4·23% H.

	Gefunden			Berechnet für $C_2N_4H_6S_2.2C_2H_2O_4.2H_2O$
	I.	II.	III.	
$\overline{O}$ ...	49·49	49·36	49·14	49·18%
S ...	17·36	17·39	—	17·49

Verhältniss $\overline{O}$: S = 1 : 0·351
1 : 0·352.

Nachdem ein Umkrystallisiren der Substanz nicht möglich war, so versuchte ich die Trennung der zwei Krystallarten durch die Behandlung mit Wasser, das, wie angegeben, die Nadeln bedeutend leichter löst.

Ich behandelte 1·4872 *g* Substanz von der ersten Darstellung mit soviel kaltem Wasser, bis die nadelförmigen Krystalle im Lösungsrückstande nicht mehr wahrzunehmen waren. Dazu waren 36·41 *g* Wasser nöthig. Die Lösung goss ich durch ein trockenes Filter und verwendete 34·15 *g* derselben zur Analyse. Der ungelöste Antheil, aus den kugeligen Aggregaten bestehend, wog 0·5633. Die wenigen im Lösungskölbchen zurückgebliebenen Krystallflitterchen wurden mit Natronlauge titrirt und ihr Gewicht aus der verbrauchten Lauge (1·1 cm^3) ermittelt und ebenso wie das Gewicht 0·5633 vom ursprünglichen abgezogen.

Die Lösung, welche, wie eine Rechnung lehrt, 0·9094 *g* Substanz enthielt, verbrauchte 75·1 cm^3 Natronlauge und gab 1·1635 *g* $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C(NH)NH_2)_2S_2.C_2H_2O_4$
$\overline{O}$	56·76%	54·55%
S	19·22	19·39
Verhältniss $\overline{O}:S =$	1:0·338	1:0·355.

Der rückständige Antheil, 0·5633 *g*, verbrauchte 42·7 cm^3 Natronlauge und gab 0·7288 *g* $BaSO_4$.

Gefunden: 47·62% $\overline{O}$ und 17·8% S
Verhältniss $\overline{O}:S = 1:0·374$.

Das Wasser hat also ausser der lösenden noch einer zersetzende Wirkung ausgeübt, indem es dem ungelöst gebliebenen Antheile der Krystalle einen Theil ihrer Oxalsäure entzog.

Aus den Analysenergebnissen lässt sich wohl nur der Schluss ziehen, dass die leichter löslichen nadelförmigen Krystalle, wenn nicht das wasserfreie Disulfidoxalat, so doch eine bei weitem wasserärmere Verbindung darstellen, als es die kugeligen sind.

Da somit eine Trennung nicht möglich war, so versuchte ich schliesslich durch Trocknung die wasserfreie Verbindung zu

erhalten. Zur Ermittlung der Trockentemperatur erhitzte ich 0·4920 *g* der lufttrockenen Substanz von der zweiten Darstellung bei verschiedenen Temperaturen im Luftbade bis zur Gewichtsconstanz; nach je 1 Stunde wurde gewogen.

Nach 3stündigem Trocknen bei 45° waren 0·0463 *g* H_2O weggegangen, also 9·4%,

darauf nach 2stündigem Trocknen bei 56°	—
" " 1- " " " 65	0·0004 *g*
" " 4- " " " 75	0·0009
" " 2- " " " 87	—

Der Gesammtverlust betrug 9·67% H_2O.

Eine höhere Temperatur als 87° hält die Substanz nicht mehr aus; nach ½stündigem Erhitzen auf 97° war sie in eine gelbe, halbgeschmolzene Masse verwandelt.

Für eine exacte Wasserbestimmung wurde die vacuumtrockene Substanz bei 55° bis zu constantem Gewichte getrocknet.

3·1294 *g* verloren 0·2949 *g* oder 9·42% Wasser.
2·9787 " 0·2804 " 9·41 "

Rechnet man die, für die nur im Vacuum getrocknete Substanz (zweite Darstellung) erhaltenen, oben gegebenen Zahlen auf Grund des gefundenen Wassergehaltes auf wasserfreie Substanz um, so erhält man:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$[C(NH)NH_2]_2S_2.2C_2H_2O_4$
$\overline{O}$	54·63	54·53	54·25	54·55
S	19·17	19·20	—	19·39
C	—	21·79	—	21·8
H	—	3·50	—	3·0

Zur weiteren Bestätigung der Formel analysirte ich auch noch die bei 55° getrocknete Substanz, und zwar führte ich wieder die Oxalsäure- und Schwefelbestimmung aus, weil diese die Entscheidung am sichersten gewähren.

I. 0·5772 *g* verbrauchten 49·9 cm^3 Natronlauge von angegebener Concentration.

0·5342 *g* gaben bei der Oxydation mit Salpetersäure 0·7616 $BaSO_4$.

II. 0·5310 *g* verbrauchten 45·8 cm^3 Natronlauge.
0·4588 *g* gaben 0·6569 *g* $BaSO_4$.

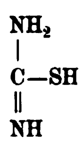
	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für Disulfidbioxalat
$\overline{O}$	54·44	54·19	54·55
S	19·58	19·66	19·39.

Aus diesen analytischen Resultaten, zusammengenommen mit dem chemischen Verhalten dieses Körpers, kann man mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass er ein saueres Oxalat des Carboamidoimidodisulfids

$$\begin{array}{ccccc} NH_2 & & & & NH_2 \\ | & & & & | \\ C & - & S-S & - & C \\ \| & & & & \| \\ NH & & & & NH \end{array}$$

ist, dessen Nitrat oben beschrieben wurden.

Versuche, die freie Base darzustellen, sind, wie aus den oben gemachten Angaben ersichtlich, missglückt. Dies beeinträchtigt jedoch nicht die Beweiskraft für die Constitution des Thioharnstoffes. Nachdem es mir auf fünf verschiedenen Wegen gelungen ist, durch Oxydation des Thioharnstoffes in sauerer Lösung Salze eines Disulfids zu erhalten, so glaube ich zur Annahme berechtigt zu sein, dass sich Thioharnstoff in sauerer Lösung oxydirenden Einflüssen gegenüber wie ein Mercaptan



verhält.

Es lässt sich zeigen, dass auch alle anderen, bisher bekannten Reactionen, sofern sie sich in sauerer Lösung vollziehen, entweder nur oder bedeutend einfacher unter Annahme dieser Formel interpretirt werden können.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass zwei diesem Disulfide nahestehende Körper schon seit längerer Zeit bekannt

sind. Der eine ist das von Hlasiwetz und Kachler[1] studirte Thiuramdisulfid

$$
\begin{array}{cccc}
NH_2 & & & NH_2 \\
| & & & | \\
C & -S- & S- & C \\
\| & & & \| \\
S & & & S
\end{array}
,
$$

dessen von Debus beobachtete Bildung aus dithiocarbaminsauerem Ammoniak durch Brom oder Jod, wie die des zweiten Körpers, des Disulfids der Xanthogensäure oder Äthyldioxysulfocarbonat

$$
\begin{array}{cccc}
OC_2H_5 & & & OC_2H_5 \\
| & & & | \\
C & -S- & S- & C \\
\| & & & \| \\
S & & & S
\end{array}
$$

aus xanthogensauerem Kalium und Jod (Desains) an die von mir angegebene Methode der Darstellung des Disulfids erinnert.

---

[1] Ann. d. Chem., 166, 137.

Über eine neue quantitative Methode zur Bestimmung der freien Salzsäure des Magensaftes

von

Dr. Adolf Jolles.

Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.

Bei der Bedeutung, welche die Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte dadurch erlangt hat, dass in ihrer Abwesenheit, gleichwie in ihrer vermehrten Abscheidung ein wichtiges diagnostisches Kennzeichen erkannt worden ist, ist es erklärlich, dass zahlreiche Methoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure des Magensaftes in Vorschlag gebracht worden sind.

Nachdem ich häufig in die Lage komme, die ärztlicherseits gestellte Frage zu beantworten, ob die saure Reaction des Magensaftes von Salzsäure oder organischer Säure herrühre und eventuell, wie gross die vorhandene Salzsäuremenge sei, habe ich es mir zur Aufgabe gestellt, die bisher empfohlenen Methoden auf ihre Empfindlichkeit und Brauchbarkeit zu prüfen. Ich behalte mir vor, die Resultate dieser meiner Untersuchungen an anderer Stelle bekannt zu geben und erlaube mir zu bemerken, dass, während wir zum Nachweise der freien Salzsäure im Magensafte im Methylviolett, Congoroth, Brillantgrün, Tropaeolin, Phloroglucin und Vanillin immerhin brauchbare Reagentien haben, uns die zur quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure empfohlenen Methoden wenig befriedigen.

Von den Letzteren kommt nur die Methode von A. Cahn und F. v. Mering,[1] sowie die von F. Sjöquist[2] in Betracht.

---

[1] v. Mering und v. Cahn, Deutsches Archiv für klin. Medicin. 39, 233, 1886.

[2] Sjöquist, Zeitschr. f. physiolog. Chemie, Bd. I, 1889.

Die Cahn-Mering'sche Methode, welche auf die Neutralisation des Magenfiltrates mit Cinchonin und Bestimmung der Salzsäure im Abdampfrückstande des Chloroforms, das mit dem Prüfungsobjecte bis zur Erschöpfung geschüttelt worden ist, beruht, zeigt aber, wie ich in Übereinstimmung mit v. Pfungen,[1] Klemperer,[2] van der Velden[3] gefunden habe, nicht bloss freie Salzsäure, sondern auch an organische Substanzen gebundene an. Dieselben Nachtheile hat aber auch die neuerdings empfohlene Methode von F. Sjöquist, die auf dem Principe beruht, dass durch Zusatz von kohlensaurem Baryt die im Magensafte enthaltenen Säuren in ihre Barytsalze übergeführt werden, wobei bei der nachfolgenden Veraschung das aus der Salzsäure gebildete Chlorbaryum unverändert bleibt.

Nachdem nun für klinische Zwecke nur die wirklich freie, d. h. nicht von Eiweisskörpern und Albumen gebundene Salzsäure, welche allein die Verdauungstüchtigkeit eines Magensaftes beweist, von Wichtigkeit ist, so resultirt, dass zu deren Bestimmung bisher keine Methode existirt.

Ich erlaube mir nun eine im Vereine mit meinem Assistenten, Herrn F. Wallenstein, ausgearbeitete neue Methode bekanntzugeben, welche bei einfacher Ausführung die Menge der im Magensafte enthaltenen freien Salzsäure mit genügender Schärfe anzeigt. Diese Methode beruht auf der Anwendung des Eosins. Das Eosin gehört in die Gruppe der Phtaleïne, welche Abkömmlinge des Triphenylmethans sind und wird dargestellt durch Einwirkung von Brom oder Bromwasser auf in Eisessig gelöstes Fluoresceïn; es scheidet sich dabei als rothe krystallinische Masse ab.

Das Eosin kommt im Handel als krystallinisches, im Wasser leicht lösliches Natron- oder Kalisalz vor und hat mit den Phtaleïnen die Eigenschaft gemein, dass es in neutralen und besonders in alkalischen Substanzen fluorescirt.

In sauren Lösungen existirt diese Fluorescenz nicht; während aber organische Säuren in verhältnissmässig sehr grossen Mengen zugefügt werden müssen, um diese Fluorescenz aufzuheben,

---

1 Wiener klinische Wochenschrift. 1889.

2 Zeitschrift für klin. Medicin. 14, 147—169.

3 Deutsches Archiv für klin. Medicin, Bd. XXVI, S. 186ff

haben bereits sehr geringe Mengen freier Salzsäure dieselbe Wirkung.

Dieses differente Verhalten zeigt sich noch bedeutend schärfer bei spectroskopischer Beobachtung.

Eine neutrale Eosinlösung zeigt im Spectrum zwei schwarze Streifen im blaugrünen Theil des Spectrums, welche in alkalischer Lösung an Intensität zunehmen.

Enthält nun die Eosinlösung wenige Milligramme freier Salzsäure, dann gelangen die Streifen zum Verschwinden, während mehrere Gramme freier Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure noch nicht im Stande sind, diese Wirkung hervorzurufen. Auf Grund dieser Thatsachen lässt sich das Eosin mit grossem Vortheile zur Titration der freien Salzsäure bei Gegenwart organischer Säuren verwenden, was namentlich für die Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte von Werth ist. Das Princip der Methode beruht darauf, dass Magensaft unter Verwendung von Eosin als Indicator mit Natronlauge titrirt wird, wobei der Endpunkt der Reaction spectroskopisch erkannt wird.

Wir gehen, wie folgt, vor:

Die Indicatorlösung wird durch Auflösen von 1 *cg* Eosin in 100 cm^3 Wasser hergestellt und 1 cm^3 dieser Indicatorflüssigkeit zu 100 cm^3 der zu titrirenden Flüssigkeit hinzugefügt. Die Titration wird in Gefässen mit planparallelen Wänden durchgeführt. Titrirt wird mit Kali- oder Natronlauge. Den Gehalt der zu titrirenden Flüssigkeit an Salzsäure in Milligrammen finden wir nach folgender Formel:

$$x = n \cdot a + c,$$

wobei darin bedeutet:

n die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter titrirter Lauge

a die Milligramme Salzsäure, welche von 1 cm^3 Lauge neutralisirt werden und

c eine Constante, welche von der Dicke der Flüssigkeitsschichte und Concentration der Eosinablösung abhängig ist.

Diese Constante, deren Bestimmung sich aus der Darstellung unseres Untersuchungsganges von selbst ergeben wird, kann in jedem Laboratorium durch einen einmaligen Versuch ein für alle Mal festgestellt werden.

Vor allem Anderen titrirten wir nun $^1/_{10}$ *mg* Eosin in 100 *cm*³ Wasser mit Salzsäure, um den spectroskopischen Neutralitätspunkt zu bestimmen, d. h. jenen Titrationsmoment, bei welchem die Streifen spectroskopisch eben erscheinen oder verschwinden.

Dieser Versuch, welcher keine Titration im chemischen, sondern im optischen Sinne darstellt, ergab, dass, sofern die Schichte, durch welche man sah, 4 *cm* dick war, die Streifen nach Zusatz von 20 *mg* Salzsäure verschwanden.

Dieser Punkt musste als Ausgangspunkt für unsere Salzsäureberechnung gelten.

Gemäss unseren Versuchen blieb für ein und dasselbe Gefäss, sowie für ein und dieselbe Concentration der Indicatorlösung der Salzsäurezusatz, welcher zum Verschwinden der Streifen nothwendig war, derselbe, und war unabhängig von der Intensität der Lichtquelle.

Wurde der Eosingehalt der Lösung oder die Dicke der Schichte vergrössert, so wuchs die zur Erreichung des spectroskopischen Neutralitätspunktes nothwendige Salzsäuremenge.

Daraus ergab sich die Nothwendigkeit, stets mit gleicher Indicatorconcentration und stets mit gleichgeformten Gefässen zu arbeiten.

Fügt man zu $^1/_{10}$ *mg* Eosin in 100 *cm*³ Wasser 5 *g* Milchsäure, oder 5 *g* Essigsäure, oder 5 *g* Buttersäure hinzu, so erscheinen die Streifen im Spectrum kaum abgeschwächt.

Fügt man jedoch 20 *mg* Salzsäure hinzu, dann verschwinden die schwarzen Eosinstreifen vollständig.

Hiermit ist der Beweis erbracht, dass auch bei Gegenwart von mehreren Grammen organischer Säuren ganz geringe Mengen freier Salzsäure sich constatiren lassen.

Unter der Annahme, dass bei allmäliger Neutralisation von Säuregemischen, die Salzsäure zuerst und ausschliesslich neutralisirt werde, musste man die freie Salzsäure mit Natronlauge titriren können, natürlich nur bis zu jenem Punkte, bei welchem durch die Natronlauge das Wiedererscheinen der Absorptionsstreifen bewirkt wird.

Bei Einhaltung der von uns angeführten Bedingungen tritt, wie aus unseren früheren Versuchen hervorgeht, dieser Punkt in

einem Augenblicke ein, wo sich in der Lösung noch 20 *mg* freier Salzsäure befinden.

Bei Ausführung von Salzsäurebestimmungen war es demnach nöthig, zu jener Salzsäuremenge, welche aus dem Verbrauche der Natronlauge berechnet wurde, noch jene Salzsäuremenge hinzuzuaddiren, welche bei dem optischen Neutralisationspunkt sich noch im freien Zustande befindet, im vorliegenden Falle also 20 *mg*. Diese Anzahl von Milligrammen Salzsäure, welche hinzuaddirt werden müssen, bilden unsere Constante *c* und sind, wie schon erwähnt, leicht dadurch zu bestimmen, dass man 100 cm^3 Wasser mit einer abgemessenen Menge der Indicatorlösung versetzt und dann mittelst Salzsäure bis zum optischen Neutralitätspunkt titrirt.

Obige Methode haben wir nun zunächst für die specielle Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte ausgearbeitet, und demgemäss wurden nur solche Salzsäuremengen titrirt, wie sie überhaupt in Magensäften vorkommen können, also Mengen von 0 bis 0·5%. Des Weiteren wurde vorläufig nur der Einfluss aller jener Substanzen auf die Methode festgestellt, welche in Magensäften vorkommen können; hieher gehören: Chloride, Phosphate, Albumin, Pepton, Pepsin, ferner von Säuren: Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure und Ameisensäure.

Die Resultate sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Bestimmung der Constante.

Versuch I.

a) 100 cm^3 destillirtes Wasser wurden mit Normalsalzsäure bis zum optischen Neutralisationspunkte titrirt; verbraucht 20 *mg* Salzsäure.

b) 100 cm^3 destillirtes Wasser wurden mit Normalsalzsäure bis zum optischen Neutralisationspunkte titrirt; verbraucht 20 *mg* Salzsäure.

Titration von Salzsäure in wässerigen Lösungen.

Versuch II.

a) 100 cm^3 Wasser enthielten 100 *mg* Salzsäure; gefunden 104 *mg*.

b) 100 cm^3 Wasser enthielten 200 *mg* Salzsäure; gefunden 205 *mg*.
c) 100 cm^3 Wasser enthielten 300 *mg* Salzsäure; gefunden 294 *mg*.
d) 100 cm^3 Wasser enthielten 400 *mg* Salzsäure; gefunden 406 *mg*.
e) 100 cm^3 Wasser enthielten 500 *mg* Salzsäure; gefunden 508 *mg*.

Salzsäuretitration bei Gegenwart geringer Mengen organischer Säuren.

Versuch III.

a) 100 cm^3 Wasser enthielten 60 *mg* Essigsäure + 60 *mg* Buttersäure + 60 *mg* Milchsäure + 100 *mg* Salzsäure; gefunden 93 *mg* Salzsäure.
b) 100 cm^3 Wasser enthielten 60 *mg* Essigsäure + 60 *mg* Buttersäure + 60 *mg* Milchsäure + 200 *mg* Salzsäure; gefunden 191 *mg* Salzsäure.
c) 100 cm^3 Wasser enthielten 60 *mg* Essigsäure + 60 *mg* Buttersäure + 60 *mg* Milchsäure + 300 *mg* Salzsäure; gefunden 297 *mg* Salzsäure.
d) 100 cm^3 Wasser enthielten 60 *mg* Essigsäure + 60 *mg* Buttersäure + 60 *mg* Milchsäure + 400 *mg* Salzsäure; gefunden 395 *mg* Salzsäure.

Salzsäuretitration bei Gegenwart grösserer Mengen organischer Säuren.

Versuch IV.

a) 100 cm^3 Wasser enthielten 600 *mg* Essigsäure + 600 *mg* Buttersäure + 600 *mg* Milchsäure + 100 *mg* Salzsäure; gefunden 104 *mg* Salzsäure.
b) 100 cm^3 Wasser enthielten 600 *mg* Essigsäure + 60 *mg* Buttersäure + 600 *my* Milchsäure + 200 *mg* Salzsäure; gefunden 196 *mg* Salzsäure.
c) 100 cm^3 Wasser enthielten 600 *mg* Essigsäure + 600 *mg* Buttersäure + 600 *mg* Milchsäure + 300 *mg* Salzsäure; gefunden 309 *mg* Salzsäure.

d) 100 *cm*³ Wasser enthielten 600 *mg* Essigsäure + 600 *mg* Buttersäure + 600 *mg* Milchsäure + 400 *mg* Salzsäure; gefunden 398 *mg* Salzsäure.

e) 100 *cm*³ Wasser enthielten 600 *mg* Essigsäure + 600 *mg* Buttersäure + 600 *mg* Milchsäure + 500 *mg* Salzsäure; gefunden 510 *mg* Salzsäure.

Salzsäuretitration bei Gegenwart von Pepton, Pepsin und Kochsalz in geringer Menge.

Versuch V.

a) 100 *cm*³ Wasser enthielten 10 *mg* Pepsin + 10 *mg* Pepton + + 10 *mg* Kochsalz + 100 *mg* Salzsäure; gefunden 96 *mg* Salzsäure.

b) 100 *cm*³ Wasser enthielten 10 *mg* Pepsin + 10 *mg* Pepton + + 10 *mg* Kochsalz + 200 *mg* Salzsäure; gefunden 198 *mg* Salzsäure.

c) 100 *cm*³ Wasser enthielten 10 *mg* Pepsin + 10 *mg* Pepton + + 10 *mg* Kochsalz + 300 *mg* Salzsäure; gefunden 307 *mg* Salzsäure.

d) 100 *cm*³ Wasser enthielten 10 *mg* Pepsin + 10 *mg* Pepton + + 10 *mg* Kochsalz + 400 *mg* Salzsäure; gefunden 289 *mg* Salzsäure.

e) 100 *cm*³ Wasser enthielten 10 *mg* Pepsin + 10 *mg* Pepton + + 10 *mg* Kochsals + 500 *mg* Salzsäure; gefunden 512 *mg* Salzsäure.

Säuretitration bei Gegenwart von Pepton, Pepsin und Kochsalz in grösseren Mengen.

Versuch VI.

a) 100 *cm*³ Wasser enthielten 300 *mg* Pepsin + 300 *mg* Pepton + + 2000 *mg* Kochsalz + 100 *mg* Salzsäure; gefunden 98 *mg* Salzsäure.

b) 100 *cm*³ Wasser enthielten 300 *mg* Pepsin + 300 *mg* Pepton + + 2000 *mg* Kochsalz + 200 *mg* Salzsäure; gefunden 195 *mg* Salzsäure.

c) 100 *cm*³ Wasser enthielten 300 *mg* Pepsin + 300 *mg* Pepton + + 2000 *mg* Kochsalz + 300 *mg* Salzsäure; gefunden 301 *mg* Salzsäure.

d) 100 *cm*³ Wasser enthielten 300 *mg* Pepsin + 300 *mg* Pepton + 2000 *mg* Kochsalz + 400 *mg* Salzsäure; gefunden 404 *mg* Salzsäure.

e) 100 *cm*³ Wasser enthielten 300 *mg* Pepsin + 300 *mg* Pepton + 2000 *mg* Kochsalz + 500 *mg* Salzsäure; gefunden 497 *mg* Salzsäure.

Combinirte Titrirungsversuche.

Versuch VII.

100 *cm*³ der Lösung enthielten in Milligrammen:

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*	*k*	*l*
Pepton	300	300	30	30	300	30	15	10	100	20	10
Pepsin	300	300	30	30	300	30	15	10	100	20	10
Milchsäure	30	30	30	300	300	300	30	150	30	300	300
Essigsäure	30	30	30	300	300	300	30	150	30	300	300
Buttersäure	30	30	30	300	300	300	30	150	30	300	300
Chlornatrium	2000	2000	200	—	2000	2000	200	2000	200	—	2000
Freie Salzsäure	**100**	**500**	**300**	**17**	**50**	**75**	**200**	**300**	**40**	**100**	**400**
Freie Salzsäure gefunden	**104**	**496**	**298**	**21**	**55**	**76**	**194**	**303**	**37**	**97**	**407**

Salzsäuretitration in Eiweisslösungen.

100 *cm*³ Wasser enthielten 35 *mg* Eiweiss + 421 *mg* Salzsäure; gefunden 420 *mg* Salzsäure.
100 „ „ „ 105 „ „ + 421 „ „ „ 427 „ „
100 „ „ „ 275 „ „ + 421 „ „ „ 426 „ „

Salzsäuretitration in nachfolgender complicirt zusammengesetzten Lösung.

In 100 cm^3 Wasser sind enthalten:

Pepton	300 *mg*
Pepsin	300 „
Eiweiss	300 „
Essigsäure	300 „
Buttersäure	300 „
Chlornatrium	300 „
Salzsäure	300 „

Die Lösung wurde zunächst mit 1 cm^3 der Eosinlösung versetzt und mit Normalnatronlauge titrirt. Es wurden verbraucht bis zum optischen Neutralitätspunkte 7·8 cm^3 Natronlauge, 1 cm^3 Natronlauge = 36·5 *mg* Salzsäure. Unsere Constante war für unsere Titrationsverhältnisse, wie bereits erwähnt, 20 *mg* Salzsäure, d. h. 20 *mg* Salzsäure waren nothwendig, um die Absorptionsstreifen unserer Eosinlösung auszulöschen.

Setzen wir diese Werthe in erwähnte Formel $x = n.a+c$ ein, dann beträgt $x = 7 \cdot 8 \times 36 \cdot 5 + 20 = 304$ *mg* Salzsäure.

Die thatsächlich zugefügte Salzsäuremenge betrug 300 *mg*, somit kann das Resultat als ein sehr befriedigendes bezeichnet werden.

Aus obiger Tabelle geht mit Sicherheit hervor, dass man die freie Salzsäure, selbst wenn die erwähnten begleitenden Substanzen in sehr grossen Mengen, wie sie sberhaupt in Magensäften gar nicht vorkommen, vorhanden sind, bis auf 10 *mg*, d. h. bis 0·01% genau bestimmen kann.

Erwägt man nun dass diese Menge den 20.—30. Theil der im normalen Magensaft vorkommenden Salzsäuremenge darstellt, so muss die von uns in Vorschlag gebrachte Methode in ihrer jetzigen Form zur quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte als genügend genau bezeichnet werden. Denn ist der Magensaft wirklich normal, d. h. enthält er thatsächlich 0·2 bis 0·3% freier Salzsäure, so wird ein Fehler von $^1/_{100}$% für die Diagnose vollends gleichgiltig sein; eine so geringe Menge von 10 *mg* Salzsäure kommt überhaupt nur dann in Frage, wenn es

sich darum handelt, festzustellen, ob in dem zu untersuchenden Magensaft überhaupt Salzsäure, respective in sehr geringen Spuren vorhanden ist.

Für diesen Fall gibt es heute schon genügende Indicatoren, welche 1 *mg* Salzsäure und noch weniger mit genügender Schärfe anzeigen.

Übrigens wollen wir hier bemerken, dass wir in Kurzem eine einfache Methode zum Nachweis von Salzsäure Spuren und gleichzeitiger quantitativer Schätzung veröffentlichen werden.

Über Veratrin

von

Dr. **Sigmund Stransky.**

Vor mehreren Jahren begann ich, unterstützt durch den freundlichen Rath Dr. Weidel's, eine Arbeit über Veratrin, deren Beendigung mir damals leider nicht möglich war; die wenigen gewonnenen Resultate gedachte ich, da ich die Untersuchungen bei späterer Gelegenheit fortzusetzen beabsichtigte, erst nach Erhalt weiterer Daten zu veröffentlichen. Indess hat nun, wie dem Septemberhefte der Berliner Berichte[1] zu entnehmen ist, F. B. Ahrens die Erforschung des genannten Alkaloids, welche seit Bosetti's Studien[2] so ziemlich stagnirte, wieder aufgenommen, und da ich kaum so bald in die Lage kommen dürfte, in dieser Richtung weiter zu arbeiten, so will ich vorläufig als Beitrag zu den Untersuchungen über Veratrin die Beobachtungen mittheilen, welche ich bei meinen Versuchen zu machen Gelegenheit hatte.

Die Reindarstellung des von Merck-Darmstadt bezogenen Veratrins gelang nach der Methode von Schmidt und Köppen.[3] Über die Löslichkeitsverhältnisse notirte ich Folgendes: Das Alkaloid ist sehr leicht löslich in Xylol und Glycerin beim Erwärmen, in Anilin schon in der Kälte, ebenso in Schwefelkohlenstoff, Essigäther, zerfliesslich in Aceton, Chloroform, Amylalkohol; schwer löslich ist es in Petroläther bei anhaltendem Erwärmen, in der Kälte scheidet es sich wieder aus.

Nach Bosetti ist das käufliche Veratrin ein Gemenge des wasserunlöslichen, krystallisirbaren Veratrins und des wasser-

---

[1] XXIII, 13, S. 2700 ff.

[2] Halle 1882, oder Arch. f. Pharm. 1883, S. 81 ff.

[3] Annalen 185, S. 224 ff.

löslichen Veratridins, welches aus saurer Lösung durch Ammoniak gefällt wird; ersteres wird durch Alkalien in Cevidin und Angelicasäure gespalten, das zweite zerfällt in Veratroïn und Veratrumsäure. Ich erhielt durch Kochen des käuflichen Veratrins mit alkoholischer Lösung von Kalioxydhydrat das Basengemenge von Cevidin und Veratroïn und die beiden genannten Säuren; aus der Flüssigkeit, welche nach Abscheidung der Basen mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt wurde, krystallisirte zuerst die Veratrumsäure aus, welche ich aus siedendem Wasser umkrystallisirte; dieselbe wurde durch den Schmelzpunkt (179·5° C.) und durch eine Verbrennung identificirt.

0·2616 *g* Substanz gaben 0·5552 Kohlensäure und 0·1272 Wasser.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$
C....59·272%	C....59·341%
H.... 5·403	H.... 5·494

Die Mutterlauge wurde mit überhitztem Wasserdampf destillirt, mit Natriumcarbonat neutralisirt; Hierauf wurde zur Trockene eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen, filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) versetzt, worauf sich ein Öl abschied; dieses wurde destillirt, das Destillat mittelst Kalklösung neutralisirt, der Kalküberschuss durch Einleitung von Kohlensäure gefällt und abfiltrirt; die Lösung wurde dann eingedampft und der Krystallisation überlassen; eine Verbrennung und eine Kalkbestimmung bestätigen den Erhalt von angelicasaurem Kalk.

Gefunden	Berechnet für $Ca(C_5H_7O_2)_2$
Ca....17·09%	Ca.....16·80%

Das Basengemenge, welches ein hellgelbes Harz darstellt, lieferte bei der Verbrennung folgende Resultate:

0·2435 Substanz gaben 0·5665 Kohlensäure und 0·1915 Wasser.

Gefunden	Bosetti
C ....63·45%	C.....63·1%
H .... 8·73	H .... 8·5

Ich unterwarf die Basen einer Destillation mit in Wasser gelöstem Ätzkali, welchen Versuch ich in einer Silberretorte ausführte; es destillirte mit Wasser ein gelbes Öl über, welches einen intensiven Geruch nach Homologen des Pyridins besass; dieses wurde mit Salzsäure angesäuert (tiefviolette Färbung nach längerem Stehen: pyrrolroth?), zur Trockene eingedampft (Entwicklung von Chlorpyridindämpfen), mit heissem Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit filtrirt; hierauf wurde Kalilauge zugesetzt, wobei der geschilderte Geruch wieder deutlich auftrat, dann mit überhitztem Wasserdampf abdestillirt; die gewonnene Base wurde in das Platindoppelsalz verwandelt, welches sich aus siedendem Wasser in sehr schönen rubinrothen Rhomboëdern umkrystallisiren liess; dasselbe wurde als Monomethylaminchloroplatinat bestimmt.

Gefunden	Berechnet
Pt....41·60%	Pt....41·56%
Cl....44·53	Cl....44·94

Folgend die Krystallmessung, welche Herr Ed. Palla auszuführen die Liebenswürdigkeit hatte, wofür ihm nachträglich mein Dank gebührt:

„Die hier auftretende Form ist die Combination der Basis mit einem Rhomboëder, das mit dem von Lüdeke (Groth's Zeitschr. f. Kr., IV. Bd., S. 325) beobachteten Rhomboëdern nicht identisch ist, sich aber auf dessen $(03\bar{3}1)$ zurückführen lässt.

Gemessen

$$(03\bar{3}1)\ (0001) = 70°40'$$
$$(03\bar{3}1)\ (\bar{3}30\bar{1}) = 70°27'$$

Lüdecke gibt l. c. $(0001)\ (02\bar{2}1) = 61°6'$, daraus folgt für $(0001)\ (03\bar{3}1) = 69°47'$.

Spaltbar nach der Basis, in Übereinstimmung mit Lüdecke.“

Des weiteren führte ich folgende Versuche aus: eine Destillation des Veratrins mit Zinkstaub; dieselbe gab als Product ein

braunes Öl mit intensiv aromatischem Geruch; es wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; die ätherische Lösung wurde im Wasserstoffstrom getrocknet, dann abdestillirt; das resultirende gelblichbraune Öl zeigte Unlöslichkeit in Kalilauge und einen Geruch nach Veratrol, ohne dessen Reactionen aufzuweisen. Die Lösung, welche die an die Salzsäure gebundenen stickstoffhältigen Substanzen enthielt, wurde eingedampft und mit Kalilauge versetzt; hiebei entwickelte sich ein unverkennbarer Geruch nach Homologen des Pyridins.

Die Oxydation des Veratrins mit Kaliumpermanganat lieferte Spuren von Oxalsäure. Ein Acetilirungsversuch ergab eine in Äther unlösliche, in Alkohol lösliche, stark fluorescirende Schmiere, aus welcher sich kein einheitlicher Körper isoliren liess.

Die Behandlung des aus Veratrin nach Abspaltung der Angelica und Veratrumsäure erhaltenen Basengemenges mit Salzsäure oder mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohre ergab kein positives Resultat.

XX. SITZUNG VOM 16. OCTOBER 1890.

Der Secretär legt vor das im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, von der Verlagshandlung F. A. Brockhaus in Leipzig übersendete Werk: Die Insel Menorca. I. Allgemeiner Theil. Sonderabdruck aus dem Werke: Die Balearen. In Wort und Schrift geschildert. 1890.

Ferner vom königlich italienischen Ministerium für öffentlichen Unterricht: Le opere di Galileo Galilei, Edizione nazionale sotto gli auspicii de Sua Maestà il Re d'Italia. Vol. I. Firenze 1890.

Von der Naturforschenden Gesellschaft in Danzig: Monographie der Baltischen Bernsteinbäume. Vergleichende Untersuchungen über die Vegetationsorgane und Blüthen, sowie über das Harz und die Krankheiten der baltischen Bernsteinbäume, von H. Conwentz. Mit 18 lithographischen Tafeln in Farbendruck. Danzig, 1890.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet eine Abhandlung: „Studien über stickstofffreie, aus den Pyridincarbonsäuren entstehende Säuren.“ (I. Mittheilung.)

Der Secretär legt zwei von Prof. E. Kobald an der k. k. Bergakademie in Leoben ausgeführte Arbeiten vor, u. zw.:

1. „Über eine allgemeine Form der Zustandsgleichung.“
2. „Über Mac-Cullagh's Differentialgleichungen in zweiaxigen Krystallen und deren Verallgemeinerung.“

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz a. D., übersendet folgende vorläufige Mittheilung über „Neue Phytoptiden."

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität von Herrn Alfred Ritter v. Dutczyński in Wien vor, mit der Inhaltsangabe: „Die wesentlichen Angaben über ein vom Einsender gefundenes Mittel, die *Phylloxera vastatrix*, *Peronospora* und andere Parasiten zu bekämpfen, welches gleichzeitig als Düngung gilt."

Das w. M. Herr Director E. Weiss berichtet über die Entdeckung eines Kometen am 28. Juli durch Herrn Coggia in Marseille, dessen Elemente und Ephemeriden von Dr. Friedrich Bidschof an der Wiener Sternwarte berechnet wurden.

Herr Dr. Fritz Langer in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Beitrag zur normalen Anatomie des menschlichen Auges".

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Die Insel Menorca. I. Allgemeiner Theil. Sonderabdruck aus dem Werke: Die Balearen. In Wort und Schrift geschildert. Leipzig, 1890; gr. Folio.

Le opere di Galileo Galilei, Edizione nazionale sotto gli auspicii de Sua Maestà il Re d'Italia. Vol. I. Firenze, 1890; 4°.

Monographie der baltischen Bernsteinbäume. Vergleichende Untersuchungen über die Vegetationsorgane und Blüthen, sowie über das Harz und die Krankheiten der baltischen Bernsteinbäume, von H. Conwentz. Mit 18 lithographischen Tafeln in Farbendruck. Danzig, 1890; 4°.

Dr. C. Remigius und Dr. H. Fresenius, chemische Analyse der:

1. Soolquelle „Louise" im „Bad Oranienplatz", 1889; 8°.
2. Soolquelle „Paul I." 1889; 8°.
3. Soolquelle „Martha" in der Badeanstalt „Martha". 1890; 8°.
4. Soolquelle „Bonifacius" in der Soolquelle „Bonifacius". 1890; 8°.
5. Antonienquelle zu Warmbrunn in Schlesien, Wiesbaden 1890; 8°.

Über Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege

von

Prof. Dr. **Johann Oser** in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(**Vorgelegt in der Sitzung am 9. October 1890.**)

Bei technischen Untersuchungen von Steinkohlen machte sich im hiesigen Laboratorium schon öfter der Mangel fühlbar, dass die Berechnung der Verbrennungswärme einer Kohle aus der Elementar-Zusammensetzung derselben nur unsichere Resultate liefert, andererseits aber die zur directen calorimetrischen Bestimmung derselben verwendeten Apparate, wie solche von Favre und Silbermann, Scheurer-Kestner, Fischer, Schwackhöfer etc. angegeben wurden, complicirt und nebstbei auch sehr kostspielig sind. Bei der Betrachtung dieser Apparate kann man sich ausserdem des Gefühls nicht erwehren, dass die mittels derselben durchgeführte Verbrennung eine mehr oder weniger unvollständige sein müsse.

Will man mit denselben halbwegs verlässliche Resultate erhalten, so ist es nothwendig die Verbrennungsgase aufzusammeln, zu messen und einen aliquoten Theil derselben, behufs Ermittlung der Menge der unverbrannten Gase wie Kohlenoxydgas etc. zu analysiren respective die bei dem Versuch unverbrannt gebliebene Kohlenmenge zu bestimmen, um sie dann mit der ihnen zukommenden Verbrennungswärme in Rechnung bringen zu können. Dieser Übelstand veranlasste offenbar auch Frankland[1] und später Stohmann[2], die Verbrennung mit gebundenem Sauerstoff, wie zum Beispiel chlorsaurem Kali vorzu-

[1] Jahresber. d. Chemie, 1866, S. 732. — Chem. News, XIV, 126

[2] Journ. prakt. Chemie, 19, 115.

nehmen, wobei natürlich die bei der Umsetzung des chlorsauren Kali auftretenden Wärmetönungen in Rechnung gebracht werden müssen. Zur Erreichung desselben Resultates, i. e. einer vollständigen Verbrennung und gleichzeitigen calorimetrischen Messung der hiebei entwickelten Wärmemengen ist noch der Weg denkbar, dass man die Verbrennung unter Wärmezufuhr in der Weise durchführt, dass man diese durch Messung bestimmen kann. Als Mittel hiezu schien mir die Umwandlung von Elektricität in Wärme geeignet. Die Lösung dieser Aufgabe zerfällt demnach in zwei Theile: 1. Durchführung der Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege. 2. Calorimetrische Bestimmung der bei der Verbrennung entwickelten Gesammtwärme unter gleichzeitiger Messung der von Aussen mittelst Elektricität zugeführten Wärme und Bestimmung der Verbrennungswärme der Substanz aus der Differenz.

Es soll nun in den folgenden Zeilen zunächst der erste Theil, i. e. die Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege behandelt werden. Das Princip derselben besteht darin, dass mittelst isolirter Leitungen, welche durch Platindraht verbunden sind, die zur Zersetzung und Verbrennung der Substanz nothwendige Wärme innerhalb der Verbrennungsröhre selbst entwickelt wird. Nachdem vorläufige Versuche gezeigt hatten, dass dieser Weg durchführbar ist, wurde nach wiederholt vorgenommenen Abänderungen eine Anwendung des Apparates gefunden, welche die Ausführung von Elementaranalysen mit demselben Grade der Genauigkeit wie bei den bis jetzt üblichen Methoden ermöglicht.

Die Verbrennung wird im Sauerstoffstrom in gewöhnlichen Röhren aus Kaliglas vorgenommen. Als Elektricitätsquelle fanden 8 Stück Accumulatoren Verwendung. Die Capacität derselben beträgt 130 Ampères Stunden, während der Entladung beträgt die elektromotorische Kraft einer Zelle 2 Volts. Der Strom tritt an der vorderen den Absorptionsapparaten zugewendeten Seite durch vier 3 *mm* dicke und $12^1/_2$ respective 14·7 *cm* lange Kupferstäbe in das Innere der 58 *cm* langen Glasröhre.

Diese Leitungen gehen gasdicht durch einen die Röhre abschliessenden Kautschukstöpsel, durch welchen auch die 5 *mm* dicke gläserne Entbindungsröhre hindurchgeführt ist. Die Kupfer-

stäbe sind innerhalb der Röhre mit vier 2·5*mm* dicken Platinstäben verbunden, von denen das eine Paar die Länge von 7*cm*, das andere von 24·5*cm* besitzt.

Auf jedem der Kupfer- und Platinstäbe sind an deren einander zugekehrten Enden auf 0·8 *cm* Länge Schraubengänge aufgeschnitten; mittelst einer circa 2 *cm* langen kupfernen Röhre, von einem lichten Durchmesser von 3 *mm*, in welche im Innern ebensolche Schraubengänge eingeschnitten sind, wird die Verbindung von je einem Kupfer- und Platinstab hergestellt.

Jedes Paar der Platinstäbe ist mit einem 1 *mm* dicken Platindraht in leitender Verbindung. Diese wird dadurch hergestellt, dass die entsprechenden Enden der Platinstäbe durch Hämmern ausgeplättet und durch Quetschen mit einer Zange um die Platindrähte fest herumgelegt werden; der eine derselben, 40 *cm* lang, ist an seinen beiden Enden mit den 7 *cm* langen Paar der Platinstäbe in der Weise verbunden, dass dadurch eine 20 *cm* lange Schlinge gebildet wird; der zweite ebenfalls 40 *cm* lange Platindraht wird an seinen beiden Enden mit dem 24·5*cm* langen Paar der Platinstäbe verbunden und hierauf unmittelbar nach der Verbindungsstelle über einer Glasröhre zu einer in sich selbst zurückkehrenden 7·5 *cm* langen Doppelspirale mit einem inneren Durchmesser von 13 *mm* aufgerollt.

Bei der angegebenen Länge der beiden Paare der Platinstäbe beginnt daher an der Stelle, bis zu welcher die Platinschlinge reicht, die Platindoppelspirale. Die letztere ist dazu bestimmt, das mit der zu verbrennenden Substanz beschickte Porzellanschiffchen aufzunehmen. Diese Anordnung ermöglicht, den Strom zu Beginn der Operation zuerst nur durch die Schlinge gehen zu lassen und dadurch, wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung, nur den vorderen Theil der Röhre zu erhitzen, später dann mittelst Durchleiten eines zweiten Stromes durch die Spirale die Substanz selbst stärker zu erwärmen und die Verbrennung zu beschleunigen, respective zu vollenden. Um die vier nebeneinander laufenden Leitungen von einander sicher zu isoliren, besonders aber um das Gemisch von Sauerstoff und der Zersetzungsproducte der organischen Substanz zu zwingen, in nächster Nähe der glühenden Platinschlinge zu passiren, sind die Stromleitungen in einen 18·5 *cm* langen, 1·7 *cm* dicken Porzellan-

cylinder eingelagert, der vier durchlaufende Canäle besitzt; durch zwei derselben, 4 *mm* weit, gehen die beiden Platinstäbe, die am Ende des Porzellancylinders mit der Doppelspirale in Verbindung stehen. Der Raum zwischen den Platinstäben und den Canalwandungen ist mit mehlfein gepulvertem Kupferoxyd ausgefüllt; damit dasselbe bei verticaler Stellung der Röhre nicht herausfällt, sind die Enden dieser zwei Canäle mit platinirtem Asbest verlegt. — Durch die anderen zwei circa 3 *mm* weiten Canäle sind die Drähte der Platinschlinge hindurchgeführt, der Zwischenraum zwischen diesen und den Canalwandungen blieb bei den ersten Versuchen frei, wurde aber bei den späteren so mit mittelgrob gekörntem Kupferoxyd ausgefüllt, dass die Gase wie früher durch diese Canäle passiren konnten. — Der Porzellancylinder ist an seinen Enden mit feiner Glaswolle, welche früher mit mehlfein gepulvertem Kupferoxyd bestreut wurde, umwickelt; mit eben solchem Kupferoxyd ist auch der Zwischenraum zwischen dem Porzellancylinder und der Verbrennungsröhre ausgefüllt. Die Gase finden daher ihren Weg nur durch die zwei mit gekörntem Kupferoxyd gefüllten Canäle an der während der Verbrennung glühenden Platinschlinge vorüber, wodurch deren vollständige Verbrennung gesichert wird. — Hinter der Platinspirale, welche das Porzellanschiffchen aufzunehmen hat wird in das Verbrennungsrohr von rückwärts ein Porzellancylinder, der aber nur 8·2 *cm* lang ist, eingeschoben. Dieser rückwärtige Porzellancylinder hat sonst dieselben Dimensionen wie der vordere, besitzt aber nur drei Canäle; durch zwei derselben ist wieder eine Platinschlinge aus 1 *mm* dicken Platindraht, mit körnigem Kupferoxyd umgeben, geführt, durch den dritten 8 *mm* weiten Canal geht eine 4·5 *mm* starke Kupferröhre hindurch, durch welche der zur Verbrennung nothwendige Sauerstoff zugeführt wird.

Der Porzellancylinder selbst ist aus einem der Spirale zugewendeten Ende mit Glaswolle, welche in feinem Kupferoxyd gewälzt wurde, so umgeben, dass dieselbe dicht an die Verbrennungsröhre anschliesst. Dieser rückwärtige Porzellancylinder hat denselben Zweck, wie der bei gewöhnlichen Verbrennungen hinter dem Schiffchen eingeschobene Pfropf aus oxydirtem Kupferdraht-Gewebe.

Die rückwärtige Platinschlinge ist wie die vordere in der früher beschriebenen Weise zunächst an zwei kurze Platinstäbe und diese an zwei Kupferstäbe befestigt, welch letztere mit der Kupferröhre gasdicht durch den die Verbrennungsröhre rückwärts abschliessenden Kautschukstöpsel hindurchgehen. Damit an der Stelle des Eintrittes der Gase in die Canäle des vorderen Porzellancylinders ein entsprechender Überschuss von Sauerstoff gesichert werden könne, ist es nothwendig, das Sauerstoff zuführende Rohr bis zu diesem Punkte reichen zu lassen; da aber bei den beschränkten Dimensionen der Platinspirale eine Berührung der vor- und rücklaufenden Windungen mit dem Kupferrohr nur schwer zu vermeiden wäre, reicht dasselbe nur etwas über das Ende des rückwärtigen Porzellancylinders hinaus und ist von hier an über dasselbe ein Glasrohr geschoben, welches nach vorne zu dünner ist, um nebst dem Porzellanschiffchen innerhalb der Spirale Platz zu finden. Die Befestigung des Glasrohres an den Kupferrohr wird durch Umwickeln des letzteren mit Glaswolle bewirkt. Damit ferner Sauerstoff auch von rückwärts her durch die Canäle des hinteren Porzellancylinders streicht, ist in das Kupferrohr nahe an dem rückwärtigen Kautschukstöpsel eine kleine Öffnung eingebohrt, welche innerhalb des Verbrennungsrohres liegt. Um ein und dieselbe Verbrennungsröhre für möglichst viele Operationen benützen zu können, dürfen die Windungen der Platinspirale den Wänden der Verbrennungsröhre nicht anliegen; es ist daher über die ganze Länge der Spirale eine Röhre aus Kaliglas geschoben, welche sammt der Spirale in das Verbrennungsrohr eingeführt werden kann. — Um die innerhalb der Verbrennungsröhre laufenden Leitungen, so weit sich dieselben nicht innerhalb der Porzellancylinder befinden, stets isolirt zu halten, sind an dem vorderen Ende über zwei, an dem rückwärtigen ebenfalls über zwei derselben Glasröhren gezogen, welche von der inneren Seite der Kautschukstöpsel bis an die Cylinder reichen; dadurch wird es zugleich ermöglicht, die Cylinder sammt den Leitungen in die Verbrennungsröhre einzuschieben, ohne dass dabei die Platinschlingen über die der Spirale zugekehrten Enden der Porzellancylinder hervortreten. — Bei einer durchzuführenden Verbrennung wird aus dem Inneren der hocherhitzten Röhre durch

die gut leitenden Kupferstäbe so viel Wärme abgeleitet, dass dieselben auch ausserhalb der Stöpsel noch so heiss sind, dass man sie kaum mit den Fingern berühren kann. Es sind daher an dem vorderen Ende der Röhre um die vier Kupferstäbe mittelst kurzer Kautschukröhrchen ebensoviel etwas weitere Glasröhren befestigt, deren jedes nahe dem Ende seitlich zwei kurze angeschmolzene Glasröhrchen besitzt. Durch vier Kautschuckschläuche werden sechs dieser Ansatzstücke so miteinander verbunden, dass die Innenräume der vier Glasröhren miteinander in Communication gesetzt sind. Durch die zwei freigebliebenen Ansatzstücke lässt man mittelst Kautschukschläuchen Wasser zu-, respective abströmen, wodurch man die Kupferstäbe bis in den Kautschukstöpsel hinein so weit kühlen kann, dass dieser durchaus nicht leidet. An dem rückwärtigen Ende sind für das Kupferrohr und die zwei Kupferstäbe drei solcher Kühlröhren angebracht. Statt der Kautschukstöpsel wurde anfangs versucht, solche aus Asbestpappe anzuwenden. Die im Handel vorkommenden, welche durch Zusammenrollen eines Bandes von Asbestpappe hergestellt sind, schliessen jedoch sehr schlecht. Im Laboratorium aus Scheiben von Asbestpappe hergestellte Stöpsel gaben wohl beinahe vollständigen Schluss, hatten aber nebstbei fast gar keine Elasticität und wurden bei öfterer Verwendung durch die nie ganz zu vermeidenden Bewegungen der Kupferstäbe immer undichter; hoffentlich gelingt es, dennoch gut schliessende Stöpsel, welche auch hohe Temperaturen auszuhalten vermögen, herzustellen. Die Anordnung des Apparates ist aus der beiliegenden Zeichnung, in welcher jedoch der Deutlichkeit wegen die innerhalb der Verbrennungsröhre zur Isolirung der Leitungen angebrachten Glasröhren weggelassen sind, ersichtlich. Die Zusammenstellung des Apparates behufs Durchführung einer Verbrennung erfolgt in folgender Weise:

Es wird zunächst der Platindraht, welcher die vordere Schlinge zu bilden hat, an den entsprechenden Platinstab befestigt und hierauf das freie Ende des Drahtes durch einen der engeren Canäle des längeren Porcellancylinders hindurchgeführt, dann umgebogen, durch den zweiten engeren Canal zurückgeschoben und nun mit dem anderen entsprechenden Platinstabe verbunden. Die engeren Canäle werden nun an einem Ende mit

etwas gröberen Stücken von Kupferoxyd verkeilt, hierauf mit körnigem Kupferoxyd vollgefüllt und, um das Herausfallen zu hindern, auch am anderen Ende wie früher verkeilt.

Der Platindraht für die Spirale wird an seinen beiden Enden mit den zwei längeren Platinstäben verbunden und diese durch die zwei weiteren Canäle des Porcellancylinders hindurchgesteckt und der freie Raum zwischen den Stäben und den Canal-Wandungen mit feinem Kupferoxyd ausgefüllt, wobei zum Verschluss der beiden Enden der Canäle platinirter Asbest benützt wird; der Platindraht, der nun eine ausserhalb des Cylinders liegende Schlinge bildet, wird nun über ein Glasrohr von entsprechenden Dimensionen zu einer Doppelspirale aufgerollt und über diese das Schutzrohr aus Kaliglas geschoben. Es werden hierauf das Gasentbindungsrohr, sowie die vier vorderen Kupferstäbe durch die entsprechenden Bohrungen des Kautschukstöpsels durchgetrieben, dann über den nach aussen stehenden Enden der letzteren der Kühlapparat angebracht; mittelst der kupfernen Schraubenhülse werden nun die entsprechenden Kupfer- und Platinstäbe mit einander in Verbindung gesetzt. Der so armirte Porzellancylinder wird, nachdem derselbe vorher an seinem der Spirale zugekehrten Ende mit Glaswolle so umwickelt wurde, dass er sich in der Verbrennungsröhre ziemlich leicht verschieben lässt, in verticaler Stellung, in die letztere so weit eingeführt, dass nur mehr circa 4 *cm* aus derselben herausragen, der Zwischenraum zwischen Cylinder und Röhre bis auf 1 *cm* von oben mit feinem Kupferoxyd vollgefüllt, der herausstehende Theil mit Glaswolle umwickelt und der Cylinder successive in die Verbrennungsröhre so weit eingeschoben, bis der Kautschukstöpsel bis zum vollständigen Schluss eingetrieben ist. Es wird nun die Verbrennungsröhre in eine circa 5·5 *cm* weite und 40 *cm* lange Glasröhre, welche mit Stöpseln aus Asbestpappe versehen ist, die eine Öffnung zum leichten Durchgang des Verbrennungsrohres besitzen, eingeschoben. Diese weitere Glasröhre dient einerseits zum Schutz des Verbrennungsrohres gegen kalte Luftströmungen, anderseits gegen Belästigung des Experimentators durch Hitze. Auf ganz dieselbe Weise wird auch der rückwärtige kurze Porcellancylinder armirt und in die Verbrennungsröhre eingeführt. Es werden nunmehr die Ver-

bindungen der Wasserleitung mit dem vorderen und rückwärtigen Kühlapparat hergestellt, die Leitungen zu den Accumulatoren vorbereitet und an das Entbindungsrohr der Verbrennungsröhre ein ungewogenes Chlorcalciumrohr vorgelegt. Indem man die Kupferstäbe der vorderen Platinschlinge successive mit einer Batterie aus 2, 3, 4 hintereinandergeschalteten, die rückwärtigen mit zwei ebenso geschalteten Accumulatoren in Verbindung bringt und getrockneten Sauerstoff durch die Röhre leitet, wird das Wasser aus der Röhre vollständig ausgetrieben, respective werden etwaige kohlenstoffhältige Verunreinigungen des Röhreninhaltes oxydirt. Schliesslich lässt man zu demselben Zweck auch durch die Platinspirale einen so starken Strom gehen, dass dieselbe in starkes Glühen kommt. Diese Operation nimmt etwa 20 Minuten in Anspruch. Es werden jetzt alle Verbindungen mit den Accumulatoren ausgeschaltet, der Sauerstoffstrom beinahe abgestellt und die Röhre durch ungefähr 30 Minuten abkühlen gelassen. Der Apparat ist nun zur Durchführung einer Verbrennung hergerichtet. Nach Vorlage der gewogenen Absorptions-Apparate und einer mit etwas concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kugelglasröhre, um den Gang des Gasstromes beobachten zu können, wird der rückwärtige Porzellancylinder herausgezogen, das Porcellanschiffchen mit der gewogenen Substanz in die Spirale eingeführt und der Porzellancylinder wieder in die Verbrennungsröhre so weit eingeschoben, dass der vollständige Verschluss erreicht ist. Man stellt jetzt wieder die Verbindung mit dem Sauerstoff-Gasometer her, lässt einen stärkeren Sauerstoffstrom durch die Röhre streichen und leitet zuerst durch die vordere dann durch die rückwärtige Platinschlinge successive einen immer stärkeren Strom, bis beide stark glühen. Es beginnt damit die theilweise Zersetzung und Verbrennung der Substanz; wird durch die von den Platinschlingen producirte Wärme keine weitere Veränderung mehr erzielt, so lässt man nun auch den Strom von einem Accumulator durch die Platinschlinge gehen. der Effect davon ist wenigstens bei der Verbrennung von Zucker, beinahe augenblicklich bemerkbar und braucht man daher auch um diese Zeit, der rasch vorschreitenden Zersetzung wegen, einen besonders lebhaften Sauerstoffstrom, wenn nicht Mangel an demselben eintreten soll. Verläuft die Zersetzung zu rasch, so wird

der Strom für die Spirale wieder so lange unterbrochen, bis dieselbe sich wieder mässigt. Es wird so unter wiederholtem Ein- und Ausschalten der durch die Spirale geschickte Strom bei schliesslicher Verwendung von 3—4 Accumulatoren für dieselbe so verstärkt, dass die Condensationsproducte, welche sich um die Windungen der Spirale herum an die Schutzglasröhre angelagert haben und auch die zurückgebliebene Kohle vollständig verbrannt werden. Man lässt nunmehr statt Sauerstoff Luft durch die Röhre gehen und hat nur noch das in der Entbindungsröhre durch die Wirkung der Kühlapparate in beträchtlichem Masse condensirte Wasser in das Chlorcalciumrohr zu treiben. Zu diesem Zweck löst man die Verbindung der Kühlapparate mit der Wasserleitung und stellt die Communication derselben mit einem Gefäss her, welches kochendes Wasser enthält. Es wird zudem ein Streifen aus dünnem Kupferblech, dessen Breite etwas grösser ist als der Durchmesser der Entbindungsröhre und der nahezu über die ganze freistehende Länge der letzteren reicht, um diese herumgelegt und an der ausserhalb des Kühlapparates liegenden Partie mit einer kleinen Flamme erhitzt. In kurzer Zeit ist das gesammte Wasser in das Chlorcalciumrohr getrieben und ist, wenn am Ausgangspunkt der Absorptionsapparate Luft auftritt, die Operation beendigt. — Wird nach der Abnahme der Absorptionsapparate ein bereit gehaltenes zur Hälfte mit Natronkalk, zur Hälfte mit Chlorcalcium beschicktes Rohr vorgelegt, so kann der Apparat nach beliebig langer Zeit ohne weitere Vorbereitung sofort wieder zu einer Verbrennung benützt werden.

Als Material für die Durchführung der Versuche wurde zuerst eine Steinkohle, deren Zusammensetzung früher im hiesigen Laboratorium ermittelt worden war, später Kandiszucker verwendet.

Verbrennung von Steinkohle.

Die verwendete Steinkohle ergab nach der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse folgende Zusammensetzung:

C......80·77%
H...... 3·59%
Asche ..11·66%
Wasser. 0·65%

Bei der Analyse nach der vorbeschriebenen Methode, wobei aber die Canäle der Platinschlinge nicht mit körnigem Kupferoxyd gefüllt waren und auch auf das Kupferrohr keine Glasröhre aufgesetzt war, so dass der Sauerstoff nur hinter dem Porzellanschiffchen eingeleitet werden konnte, wurden folgende Resultate erhalten:

I. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·2464*g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·1183 *g*
CO_2...0·7309 *g*

Es ergeben sich daher nach Abzug des in der Kohle vorhandenen Wassers i. e. 0·0016 *g*:

H_2O... 0·1167 *g* entsprechend 0·01296 *g* H = 5·26% H
CO_2... 0·7309 *g* „ 0·1993 *g* C = 80·90% C.

Gefundene Asche 0·0298 *g* = 12·09% Asche.

II. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·2405 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O....0·0849 *g*
CO_2....0·7090 *g*.

Es ergeben sich daher nach Abzug des in der Kohle vorhandenen Wassers i. e. 0·0016 *g*:

H_2O...0·0833 *g* entsprechend 0·00926 *g* H = 3·85% H
CO_2...0·7090 *g* „ 0·19336 *g* C = 80·40% C.

Gefundene Asche 0·0281 *g* = 11·68% Asche.

III. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·2424*g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·0674 *g*
CO_2...0·7074 *g*.

Es ergeben sich daher nach Abzug des in der Kohle enthaltenen Wassers i. e. 0·00158 *g*:

H_2O...0·06582 *g* entsprechend 0·0073 *g* H = 3·02 % H
CO_2...0·7074 *g* „ 0·19293 *g* C = 79·59% C.

Gefundene Asche 0·0292 *g* = 12·05% Asche.

IV. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·2441 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·0737 *g*
CO_2...0·7174 *g*.

Es ergeben sich daher nach Abzug des in der Kohle enthaltenen Wassers i. e. 0·00159 *g*:

H_2O...0·0721 *g* entsprechend 0·008011 *g* H = 3·28% H
CO_2...0·7174 *g* „ 0·19565 *g* C = 80·15% C.

Gefundene Asche 0·0285 *g* = 11·67% Asche.

Das in der Kugel des Chlorcalcium-Rohres angesammelte Wasser zeigte bei diesen Verbrennungen eine etwas gelbliche Farbe.

Es wurden daher die folgenden Verbrennungen von Rohrzucker so vorgenommen, dass auf das Kupferrohr das beschriebene Glasrohr aufgesetzt wurde und daher ein Theil des Sauerstoffes sich erst bei dem vorderen Porzellancylinder mit der Zersetzungsproduction der Substanz mischen konnte.

Verbrennung von Rohrzucker.

Theorie

C...42·105%
H... 6·43 %.

I. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·459 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·2641 *g* entsprechend 0·02934 *g* H = 6·39% H
CO_2...0·7035 *g* „ 0·191863 *g* C = 41·80% C.

II. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·456 *g*

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·2624 *g* entsprechend 0·02915 *g* H = 6·39% H
CO_2...0·6963 *g* " 0·1899 *g* C = 41·64% C.

III. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·4522 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·2692 *g* entsprechend 0·02991 *g* H = 6·61% H
CO_2...0·6886 *g* " 0·1878 *g* C = 41·53% C.

Bei diesen Verbrennungen waren die Canäle der Platinschlinge ganz frei. Das im Chlorcalciumrohr condensirte Wasser war hiebei stark gelb gefärbt und wurden daher für die folgenden Verbrennungen die Canäle mit körnigem Kupferoxyd ausgefüllt.

IV. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·4466 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·2663 *g* entsprechend 0·02958 *g* H = 6·62% H
CO_2...0·6962 *g* " 0·18987 *g* C = 42·51% C.

V. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·4402 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·2555 *g* entsprechend 0·02838 *g* H = 6·45% H
CO_2...0·6872 *g* " 0·18742 *g* C = 42·57% C.

VI. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·440 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·2515 *g* entsprechend 0·02794 *g* H = 6·35% H
CO_2...0·6861 *g* " 0·18712 *g* C = 42·53% C.

Da wegen des in gewissen Perioden nothwendigen raschen Stromes von Sauerstoff Wasser aus dem Chlorcalciumapparat in die Natronkalkröhren gelangt sein konnte, wurden bei den folgenden Verbrennungen zwei Chlorcalciumröhren hintereinander angelegt.

VII. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·4391 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·2601 *g* entsprechend 0·0289 *g* H = 6·58% H
CO_2...0·6798 *g* „ 0·1854 *g* C = 42·22% C.

VIII. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·4363 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

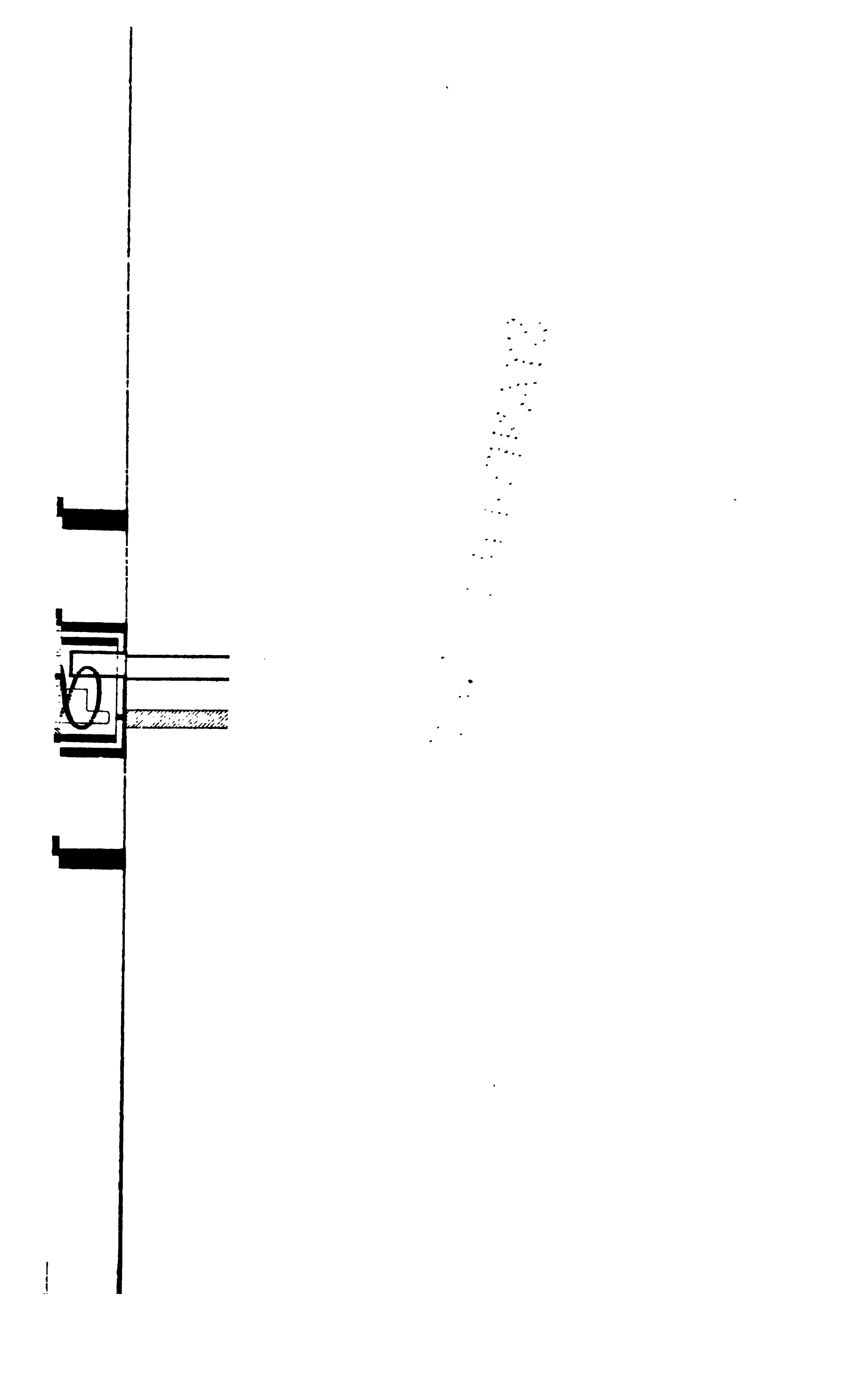
H_2O...0·2602 *g* entsprechend 0·02891 *g* H = 6·62% H.
CO_2...0·6735 *g* „ 0·18368 *g* C = 42·10% C.

Wie ersichtlich, wurden bei den zwei letzten Verbrennungen ebenso gute Resultate erhalten wie bei den gewöhnlichen Verbrennungs-Methoden. Auffallend ist es, dass bei den Versuchen IV bis inclusive VII die Zahlen für den Kohlenstoffgehalt im Allgemeinen die Tendenz haben, über die theoretisch geforderte Höhe hinauszugehen. Es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, diesen Punkt aufzuklären, respective diesen Fehler zu eliminiren. Ich bin der vollen Überzeugung, dass sich die neue Methode noch so weit verbessern lässt, dass sie mit den gebräuchlichen Verbrennungsmethoden concuriren kann. Als solche Verbesserungen sind zunächst in Aussicht genommen: Der vollständige Ersatz der Kupferstäbe durch Platinstäbe und des auf das Kupferrohr aufgesetzten Glasrohres durch ein Porzellanröhrchen, der Austausch der über die Spirale geschobenen Schutzröhre aus Glas durch ein dünnwandiges Porzellanrohr mit zwei einander gegenüberliegenden so grossen Schlitzen, dass der Gang der Verbrennung

durch dieselben ebenfalls beobachtet werden kann, die Verwendung von Platinmohr an Stelle von Kupferoxyd, endlich Ersatz des gläsernen Entbindungsrohres durch ein Platinröhrchen. Es möchten die Bemühungen an Stelle der gewöhnlichen erprobten Methoden der Elementaranalyse eine neue zu setzen überflüssig erscheinen, die beschriebene Methode scheint mir aber so viele Vortheile zu haben, dass eine weitere Ausbildung derselben gerechtfertigt sein dürfte. Ein Vortheil derselben ist es, dass der Experimentator selbst in den heissesten Sommertagen von der Hitze des Apparates gar nicht zu leiden hat, dass man ferner die Erhitzung des Verbrennungsrohres durch Aus- und Einschalten von Accumulatoren respective, von Wiederständen weitaus besser reguliren kann, als dies bei gewöhnlichen Verbrennungen der Fall ist, da bei der elektrothermischen Methode die beabsichtigte Wirkung beinahe augenblicklich erreicht wird, während dieselbe beim Anzünden oder Auslöschen von Gasflammen im Verbrennungsofen viel länger auf sich warten lässt.

Der Apparat sieht zwar etwas complicirt aus, hat man denselben aber einmal zusammengestellt, so ist er für lange Zeit verwendbar. Mir ist zwar anfangs die Verbrennungsröhre einigemale gebrochen, die beiden armirten Porzellancylinder haben aber alle Versuche überdauert; sind diese aber intakt geblieben, so braucht man zur Herrichtung des Verbrennungsrohres kaum längere Zeit als bei der gebräuchlichen Elementaranalyse. Die Dauer einer Operation ist eine verhältnissmässig kurze, vom Zeitpunkt der Vorlage der Absorptions-Apparate nahm dieselbe von $^5/_4$—$^3/_4$ Stunden in Anspruch. — Diese Methode ermöglicht endlich, die während der Verbrennung zugeführte Wärme zu messen und wird dies, wie ich glaube, mit einem solchen Grad der Genauigkeit möglich sein, dass man diesen Weg zur Bestimmung der Verbrennungswärme nicht blos von Brennmaterialien im engeren Sinne, sondern auch jener von sonstigen kohlenstoffhältigen und anderen Verbindungen wird benützen können. Es dürfte ferner bei Anwendung dieses Princips auch erreichbar sein, die Zersetzungswärme von kohlenstoffhältigen Materialien und Verbindungen zu bestimmen. Die Verwerthung der Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme möchte ich mir vorbehalten.

Zum Schlusse möchte ich noch der wirksamen Hilfe, welche mir mein gewesener Assistent, Herr Anton Friedreich, in den ersten Stadien dieser Arbeit geleistet hat, sowie des freundlichen Entgegenkommens, welches der Director der Firma Siemens und Halske, Herr Dr. Richard Fellinger bei den wiederholt nothwendigen Ladungen meiner Accumulatoren bewiesen hat, dankend erwähnen.



Studien über stickstofffreie, aus den Pyridincarbonsäuren entstehende Säuren

(I. Mittheilung)

von

Prof. H. Weidel,
c. M. k. Akad.

Vor mehreren Jahren habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Cinchomeronsäure ($C_7H_5NO_4$) unter Abgabe von Ammoniak die stickstofffreie Cinchonsäure[1] entsteht. Ähnliche Producte konnten durch die gleiche Behandlungsweise auch aus der Picolinsäure[2] und anderen Pyridincarbonsäuren[3] erhalten werden.

Die Cinchonsäure, deren Formel ($C_7H_8O_6$) aus der Analyse des krystallisirten Baryumsalzes[4] abgeleitet wurde, liefert bei der trockenen Destillation unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure das Pyrocinchonsäureanhydrid ($C_6H_6O_3$), welches die Eigenschaft hat, durch die Aufnahme von Wasser und Wasserstoff in eine mit der Adipinsäure isomere Säure überzugehen, die bei 182° C. schmilzt.

Die Identität dieser Substanz mit Dimethylbernsteinsäure konnte damals nicht festgestellt werden, weil der Schmelzpunkt derselben von dem Entdecker[5] unrichtig, zu 167° C., angegeben war, und hat sich aber später durch die Arbeiten Roser's[6]

[1] Diese Ber., 1874, 239.
[2] Ebenda, 1879, 460.
[3] Monatshefte f. Chem., I, 36.
[4] Ebenda, III, 602.
[5] Hardmuth, Annal. d. Chem. u. Pharm., 192, 144.
[6] Berl. Ber., 15, 1318, 2012, 2347.

ergeben, da er das Pyrocinchonsäureanhydrid mit dem Dimethylfumarsäureanhydrid zu identificiren vermochte.

Trotz dieser Umsetzungen, welche die Cinchonsäure erleidet, konnte ein Einblick in die Constitution dieses Körpers nicht gewonnen werden. Es erschien daher wünschenswerth, durch ein erneutes Studium der stickstofffreien, aus den Pyridincarbonsäuren entstehenden Säuren zu Thatsachen zu gelangen, welche die Aufstellung von Constitutionsformeln ermöglichen.

Ich habe diese Studien der Einfachheit wegen mit den Pyridinmonocarbonsäuren begonnen, behalte mir aber vor, auch die mehrbasischen und die Oxypyridincarbonsäuren in den Kreis meiner Untersuchung zu ziehen.

Die drei bekannten Pyridinmonocarbonsäuren verhalten sich gegen die Einwirkung von Wasserstoff in alkalischer Lösung völlig analog und liefern, wie ich gleich vorausschicken will, im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + H_2 + 3H_2O = C_6H_{10}O_5 + NH_3$$

fast quantitativ zweibasische gesättigte Oxysäuren, welche sich von verschiedenen Adipinsäuren ableiten. Da diese Säuren die OH-Gruppe zu einer der COOH-Gruppen in der δ-Stellung besitzen, spalten sie Wasser ab und gehen zum Theile in Lactonsäuren über, so dass die aus den Pyridincarbonsäuren direct erhaltenen Reactionsproducte als Gemische der Oxysäuren und der entsprechenden Lactonsäuren zu bezeichnen sind.

Bevor ich in eine Darlegung des Verlaufes der Reaction eingehe, will ich über die Resultate der Versuche berichten.

I. Verhalten der Nicotinsäure.

Die Nicotinsäure ist gegen die Einwirkung von Natriumamalgam ungleich widerstandsfähiger als die später zu besprechende Isonicotin- und Picolinsäure. In verdünnter, schwach alkalischer Lösung entlässt die Nicotinsäure kaum $10^0/_0$ ihres Stickstoffes als Ammoniak, dagegen bildet sie theils piperidinartig riechende, flüchtige Producte, theils luftempfindliche, hydrirte Substanzen und liefert nur ganz geringe Mengen der stickstofffreien Säure. Da ich aber nur dieses Product vorläufig in Berücksichtigung zog, so war ich bemüht, die Bedingungen zu ermitteln,

unter welchen ein glatter Zerfall der Nicotinsäure erfolgt. Es hat sich denn auch ergeben, dass durch die Einwirkung von Natriumamalgam in sehr stark alkalicher Lösung eine günstige Ausbeute erzielt wird. Die besten Resultate erhielt ich bei Einhaltung der folgenden Mengenverhältnisse:

40 *g* Nicotinsäure werden in 0·8 *l* Wasser, dem 200 *g* Ätzkali zugegeben wurden, gelöst. Die Lösung wird hierauf zum Sieden erhitzt und dann so lange 4% Natriumamalgam portionenweise eingetragen, bis die allmälig eintretende Ammoniakentwicklung beendet ist. Selbstverständlich muss das während des Kochens verdampfende Wasser immer wieder ersetzt werden.

Die anfänglich farblose Flüssigkeit färbt sich intensiv gelb, erst dann entweicht Ammoniak. Nach drei bis vier Stunden tritt wieder Entfärbung ein und hört das Entweichen von Ammoniak auf. Nun wird die Flüssigkeit mit Salzsäure bis zur schwach saueren Reaction versetzt, wenn nöthig filtrirt und hierauf zur Trockene abgedampft. Der Salzrückstand wird bis zur völligen Entziehung der darin befindlichen organischen Substanz mit absolutem Alkohol extrahirt. Durch Abdestilliren des Alkohols erhält man einen syrupösen Rückstand, der in der Regel noch erhebliche Quantitäten von Chlorkalium enthält. Die alkoholische Lösung desselben scheidet auf Zusatz eines gleichen Volumens Äther das Chlorkalium und gleichzeitig eine kleine Menge einer harzigen, stickstoffhältigen Substanz ab. Nach dem Verjagen des Ätheralkohols hinterbleibt ein lichtgelb gefärbter Syrup, der in Wasser äusserst leicht löslich ist und durch Thierkohle vollständig entfärbt werden kann.

Die etwas concentrirte wässerige Lösung liefert beim Eindampfen im Vacuum eine fast farblose, zähflüssige Masse, die stark sauer reagirt und erst nach sehr langer Zeit (3—4 Monate) krystallinisch erstarrt. Die Krystalle sind ausserordentlich klein, sehr hygroskopisch und können von der dickflüssigen Mutterlauge kaum getrennt werden. Das Aussehen der Substanz erinnert lebhaft an das der Äpfelsäure. Ich konnte eine Analyse der Säure nicht vornehmen, da ich eine Reinigung durch Umkrystallisiren aus Wasser oder anderen Lösungsmitteln nicht erzielen konnte.

Die Salze, deren ich eine grosse Zahl dargestellt habe, sind in Wasser leicht löslich, aber nicht in krystallisirtem Zustande

zu erhalten, so dass auch diese Verbindungen zu einer Moleculargewichtsbestimmung nicht verwendet werden konnten.

Mit günstigerem Resultate habe ich versucht, ätherartige Verbindungen der Säure herzustellen. Behufs Gewinnung derselben wurde die Säure (1 Theil) in absolutem Alkohol (3 Theile) gelöst und hierauf mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Nach erfolgter Sättigung wurde erst der überschüssige Alkohol abdestillirt und dann im Vacuum bei 100° getrocknet, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu vertreiben. Der Rückstand wird dann nochmals in Alkohol gelöst und wieder mit Salzsäure behandelt. Als nun nach dem Verjagen des Alkohols der ölige Rückstand im luftleeren Raume erhitzt wurde, destillirte bei dem Drucke von 60 *mm* fast die ganze Masse zwischen 180° bis 245° C. unzersetzt über. Durch oftmalige Fractionirung konnte das Destillat in zwei Partien zerlegt werden, und zwar in einen Theil (*a*), der unter 60 *mm* Druck bei 184 — 187° B siedet und einen Antheil (*b*), der unter demselben Drucke zwischen 245—257° C. siedet.

Untersuchung von *a*.

Dieser Theil stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, die einen schwach ätherartigen Geruch besitzt. Die Substanz ist specifisch schwerer als Wasser und löst sich in kaum nennenswerther Menge in demselben auf. Leicht ist diese chlorhältige Substanz in Alkohol, Äther und Benzol löslich. Unter gewöhnlichem Luftdrucke destillirt, zersetzt sich die Verbindung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Der Siedepunkt liegt bei 184° (60 *mm*).

Die Analyse des Äthers ergab Werthe, aus welchen sich die Formel $C_{10}H_{17}ClO_4$ rechnet.

I. 0·2608 *g* Substanz gaben 0·4834 *g* Kohlensäure und 0·1695 *g* Wasser.

II. 0·4208 *g* Substanz gaben 0·2529 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{10}H_{17}ClO_4$
C	50·55	—	50·74
H	7·22	—	7·18
Cl	—	14·87	15·01

Der Äther ist leicht zersetzlich und verwandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 100° C. wieder in die ursprüngliche Säure. Leichter findet diese Zersetzung durch die Einwirkung verdünnter Laugen statt.

Für die Constitution bezeichnend ist sein Verhalten gegen die

Einwirkung von Natriumamalgam,

wodurch α-Methylglutarsäure erhalten wird. Leicht lässt sich diese Säure gewinnen, wenn man eine mit etwas Wasser verdünnte alkoholische Lösung des Äthers mit Schwefelsäure ansäuert und hierauf mit Natriumamalgam so behandelt, dass die Reaction der Flüssigkeit stets schwach sauer bleibt und die Temperatur sich zwischen 40 und 60° C. erhält. Es ist nothwendig, ungefähr das Dreifache der theoretischen Menge Natriumamalgam zu verwenden. Sobald das Amalgam verbraucht ist, wird die Flüssigkeit durch Zugabe von concentrirter Kalilauge stark alkalisch gemacht und dann so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine herausgenommene Probe durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Nach dem Verjagen des Alkohols wird die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe nimmt das Reactionsproduct ziemlich leicht auf und hinterlässt es nach dem Abdestilliren als farblosen Syrup, der, über Schwefelsäure gestellt, nach einigen Tagen zu krystallisiren beginnt. In der Regel erstarrt die ganze Masse und enthält nur eine kleine Menge einer nicht krystallisirbaren Mutterlauge, die durch Absaugen entfernt werden kann. Die so gewonnene Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, Äther, Essigäther und Benzol nehmen sie in der Wärme auf. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol habe ich die Säure gereinigt und von constantem Schmelzpunkte erhalten; sie scheidet sich in kleinen, anscheinend prismatischen Kryställchen ab, die in der Flüssigkeit einen ziemlich starken Glanz besitzen, beim Liegen an der Luft aber opak werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 77·5° C. (uncorr.).

Die α-Methylglutarsäure ist zuerst von Wislicenus und Limpach[1] synthetisch dargestellt worden und wurde später von

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm., 192, 134.

Kiliani[1] aus dem Saccharon durch Einwirkung von Jodwasserstoff gewonnen. Wislicenus und Limpach, sowie Kiliani, geben den Schmelzpunkt zu 76° C. an. Für diese Bestimmung haben sie die aus Wasser krystallisirte Säure verwendet. Ich habe einen Theil meiner Substanz aus Wasser umkrystallisirt und fand, wie Kiliani angibt, dass die Säure nur aus syrupdicken Laugen krystallisirt, dabei scheidet sie sich in ziemlich langen, spiessigen Krystallen ab, welche mehrfach am Rande der Flüssigkeit herauswachsen. Der Schmelzpunkt wurde nun bei 75·7° C. gefunden.

Die Analyse, welche ich mit der im Exsiccator getrockneten Säure ausführte, ergab Werthe, welche mit den für die Formel $C_6H_{10}O_4$ gerechneten völlig übereinstimmen.

0·3508 *g* Substanz gaben 0·6336 *g* Kohlensäure und 0·2151 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_{10}O_4$
C........	49·25	49·31
H........	6·81	6·84

Obzwar an der Identität meiner Säure mit der α-Methylglutarsäure nach den mitgetheilten Resultaten nicht zu zweifeln ist, habe ich doch noch das Silbersalz dargestellt und analysirt. Dasselbe scheidet sich aus einer mit Ammoniak genau neutralisirten wässerigen Lösung der Säure auf Zugabe von Silbernitrat ab und ist, wie Wislicenus angibt, ein weisses, amorphes Pulver, welches unempfindlich gegen Licht ist. Das bei 100° C. getrocknete Salz gab bei der Analyse:

0·2433 *g* Substanz gaben 0·1459 *g* Silber.

In 100 Theilen:

		$C_6H_8Ag_2O_4$
Ag.......	59·96	60·00

Die α-Methylglutarsäure kann lange Zeit auf 190° C. erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Durch dieses Verhalten ist sie leicht zu unterscheiden von der *n*-Propylmalonsäure,[2] welche

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm., 218, 369.

[2] E. Fürth, Monatshefte f. Chem., 1888, 310.

beim Erhitzen auf diese Temperatur in Kohlensäure und Valeriansäure zerfällt.

Untersuchung von (*b*).

Der mit (*b*) bezeichnete Antheil stellt eine farblose, dickliche Flüssigkeit dar, die einen bitteren, brennenden Geschmack besitzt. Sie ist schwerer als Wasser und löst sich in demselben erst nach einiger Zeit theilweise auf, ist aber leicht in Alkohol, Äther und Benzol löslich. Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz unter theilweiser Zersetzung, unverändert destillirt sie nur unter vermindertem Drucke. Der Siedepunkt liegt bei 245—247° bei 56 *mm* Druck.

Diese ätherartige Verbindung ist chlorfrei; sie gab bei der Analyse Zahlen, aus welchen sich die Formel $C_8H_{14}O_4$ berechnet:

I. 0·2712 *g* Substanz gaben 0·5579 *g* Kohlensäure und 0·1703 *g* Wasser.

II. 0·3252 *g* Substanz gaben 0·6666 *g* Kohlensäure und 0·2051 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_8H_{14}O_4$
C	56·10	55·90	55·81
H	6·97	7·00	6·97

Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 105° C. wird der Äther leicht und vollkommen verseift. Die zur Syrupsdicke concentrirte Lösung beginnt nach einiger Zeit zu krystallisiren und liefert eine Masse, die alle Eigenschaften der ursprünglichen, aus Nicotinsäure gewonnenen Säure zeigt.

Mit verdünntem Barytwasser verseift sich der Äther schon beim gelinden Erwärmen. Nach dem Ausfällen des Barytüberschusses mit Kohlensäure kann das Salz in Form einer gummiartigen, farblosen, leicht zerreiblichen Masse gewonnen werden, wenn die concentrirte Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet worden ist. Eine Baryumbestimmung, welche in einer bei 220° C. zur Gewichtsconstanz getrockneten Probe ausgeführt wurde, lieferte:

0·6246 *g* Substanz gaben 0·4933 *g* Baryumsulfat.
In 100 Theilen:

Ba .... 46·43.

Die Formel $C_6BaH_8O_5$ verlangt einen Ba-Gehalt von 46·12%. Dieselben Zahlen erhielt ich bei der Analyse des Baryumsalzes, welches ich aus der ursprünglichen Säure auf gleiche Weise dargestellt hatte (Ba 46·33).

Ich muss hiezu noch bemerken, dass weder durch Absättigen der Säure, welche durch Zersetzung des Äthers (*b*) gewonnen worden war, noch aus der ursprünglichen, direct aus Nicotinsäure erhaltenen stickstofffreien Säure mit Baryumcarbonat ein Salz von constanter Zusammensetzung erhalten werden konnte. Ein Verhalten, welches an das der Lactonsäuren erinnert.

Einwirkung von Jodphosphor.

Übergiesst man frisch bereiteten Jodphosphor (PJ_2), circa 5 Theile, mit dem Äther (*b*), der mit etwas Wasser verschüttelt wurde, so findet in Folge der Bildung von Jodwasserstoff und Jodphosphonium eine lebhafte Reaction statt. Nachdem sich die Einwirkung gemässigt hat, wird so lange erhitzt, bis aller Jodphosphor zerstört ist, dabei verflüchtigt sich etwas Jodäthyl. In der Retorte verbleibt eine hellgelb gefärbte, dicke Flüssigkeit, die weder durch langes Stehen, noch durch Abkühlen zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Durch Extraction mit absolutem Äther entzieht man der Masse eine jodhältige Säure, die in Form eines ausserordentlich zersetzlichen, gelblichen Syrups erhalten wird, wenn das Lösungsmittel abdunstet. Diese Säure habe ich durch Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in das jodfreie Product verwandelt. Die Einwirkung muss bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden. Nach einigen Stunden schüttelt man die saure Flüssigkeit mit Äther mehrmals aus.

Die ätherische Lösung liefert die Säure zunächst in Form eines Syrups, der nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Die abgepressten Krystalle können durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden. Der Schmelzpunkt, der bei

76° C. liegt, die Eigenschaften und die gefundene Zusammensetzung[1] beweisen die Identität mit der α-Methylglutarsäure.

Die Zusammensetzung der Äther, die Analyse des Baryumsalzes und die Bildung der α-Methylglutarsäure beweisen, dass die beiden Äther in letzter Linie Derivate einer Oxy-α-Methylglutarsäure sind, welche die Fähigkeit besitzt, ein Lacton zu bilden, also die OH-Gruppe in der γ- oder δ-Stellung enthält.

Diese Annahme ist in Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die Fittig[2] und seine Mitarbeiter im Verlaufe der schönen Untersuchungen über die Lactone und Lactonsäuren gemacht haben. Fittig gibt an, dass aus den Lactonen durch Einwirkung der Haloidsäuren die Halogensubstitutionsproducte der entsprechenden Säuren entstehen. So konnte aus Phenylbutyrolacton durch Bromwasserstoff die Phenylbrombuttersäure gewonnen werden. Henry[3] hat das γ-Butyrolacton mit Jodwasserstoff in die γ-Jodbuttersäure verwandelt.

Leichter noch vollzieht sich die Reaction zwischen den Lactonen und den Haloidsäuren bei Gegenwart von Alkohol, wobei die Äther der betreffenden γ-chlor-, brom- oder jodhaltigen Säuren entstehen. Bredt[4] hat auf diese Art aus dem Lacton der Isocapronsäure den Äther der γ-Chlorisocapronsäure erhalten.

Der Äther (a) bildet sich nach diesen Angaben aus der Oxy-α-Methylglutarsäure, beziehungsweise aus dem Lacton derselben im Sinne der Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_8O_4}_{\text{Lactonsäure}}+2C_2H_5-OH+HCl = \underbrace{C_6H_7Cl(C_2H_5)_2O_4}_{\text{Monochlor-}\alpha\text{-Methylglutarsäureäther}}+2H_2O,$$

während der Äther (b) vermuthlich aus der Oxysäure dadurch entsteht, dass durch die wasserentziehende Wirkung der Salzsäure erst die Lactonbindung hervorgerufen und gleichzeitig Ätherification erfolgt, so dass

$$\underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Oxysäure}}+C_2H_5OH+HCl = 2H_2O+\underbrace{C_6H_7(C_2H_5)O_4}_{\text{Äther der Lactonsäure}}+HCl$$

---

[1] Gefunden C = 49·46% und H = 6·90%.

[2] Berl. Ber., 17, 202. Moris, Annal. d. Chem. u. Pharm., 256, 157.

[3] Compt. rend., 102, 369.

[4] Berl. Ber., 19, 518.

der Äther der Lactonsäure gebildet wird. Demnach muss das aus Nicotinsäure entstehende Reactionsproduct als ein Gemisch von Oxy-α-Methylglutarsäure und der entsprechenden Lactonsäure betrachtet werden.

Das Verhalten des ursprünglichen Reactionsproductes macht es im hohen Grade wahrscheinlich, dass sich die OH-Gruppe zu einer der COOH-Gruppen in der δ-Stellung befindet, denn die γ-Lactonsäuren und Lactone der gesättigten Säuren sind ziemlich beständig, während das δ-Caprolacton (das einzig bekannte δ-Lacton einer gesättigten Säure) nach den Beobachtungen von Fittig und Wolff[1] schon durch Anziehung von Wasserdampf zum Theile in δ-Oxycapronsäure übergeht.

Die Annahme, dass das aus Nicotinsäure gewonnene Product ein δ-Lacton, respective eine δ-Oxy-α-Methylglutarsäure ist, wird durch die folgenden Versuche höchst wahrscheinlich gemacht.

Einwirkung des Äthers (a) auf Phtalimidkalium.

Gabriel[2] hat durch die Wechselwirkung von γ-Brompropylphtalimid auf Natriummalonsäureester ein Product dargestellt, aus welchem bei entsprechender Behandlungsweise δ-Amidovaleriansäure erhalten wurde. Durch Destillation dieser Säure konnte er das Piperidon gewinnen.

Durch die Einwirkung des Chlor-α-Methylglutarsäureäthers auf Phtalimidkalium war zu erwarten, dass im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NK + C_4H_7Cl\left\langle\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\right. =$$

$$= KCl + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N{-}C_4H_7\left\langle\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\right.$$

der Phtalylamido-α-Methylglutarsäureäther entsteht, der durch Behandlung mit Salzsäure.

---

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm., 216, 135.

[2] Berl. Ber., 23, 1767.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N-C_4H_7\left\langle\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\right. + 2HCl + 2H_2O =$$

$$= 2C_2H_5Cl + C_8H_6O_4 + C_4H_7(NH_2)\left\langle\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$$

in Amido-α-Methylglutarsäure, Phtalsäure und Chloräthyl zerfällt. Diese Amidosäure kann — vorausgesetzt, dass sie die NH_2-Gruppe zu einer der COOH-Gruppen in der δ-Stellung besitzt — bei der trockenen Destillation unter CO_2-Abspaltung Piperidon bilden.

Der Versuch hat gezeigt, dass das Piperidon wirklich entsteht, doch ist die Ausbeute sehr gering.

Lässt man äquimoleculare Mengen von Phtalimidkalium und Chlor-α-Methylglutarsäure aufeinander wirken, so findet bei 120° eine Reaction statt; um dieselbe zu beenden, wird die Temperatur langsam auf 160° gesteigert. Nach 3- bis 4stündigem Erhitzen unterbricht man und extrahirt die grauweisse, bröckliche Masse wiederholt mit Ligroin. Nach dem Verdunsten desselben bleibt ein öliger Rückstand, der krystallinisch erstarrt. Dieses Zwischenproduct wurde nicht erst gereinigt, sondern direct mit concentrirter Salzsäure bei 180° C. zersetzt.

Nach dem Erhitzen war eine reichliche Menge von Phtalsäure abgeschieden. Beim Öffnen des Rohres entweicht Chloräthyl. Die Flüssigkeit liefert nach dem Entfernen der Phtalsäure und dem Abdampfen einen syrupösen Rückstand, der in Wasser gelöst und mit Silberoxyd behandelt wurde. Der aus dieser entchlorten Flüssigkeit gewonnene Verdunstungsrückstand wurde aus einer kleinen Retorte destillirt. Unter Kohlensäureentwicklung tritt Zersetzung ein, es verflüchtigt sich ein öliges Product. Durch wiederholtes Destilliren liess sich dasselbe soweit reinigen, dass es zum Theile krystallisirte. Die krystallinische Ausscheidung wurde durch Absaugen auf einer porösen Platte von den öligen Bestandtheilen befreit und durch Sublimation völlig gereinigt. Die so gewonnene Substanz bildet kleine, farblose Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 36·8° C. besitzen. Schotten[1] gibt den

[1] Berl. Ber., 1888, 2942.

Schmelzpunkt des Piperidons zu 39—40° C. an. Meine Substanz zeigt die Löslichkeitsverhältnisse und die Reactionen des Piperidons, so dass an der Identität wohl kaum gezweifelt werden kann. Leider konnte ich eine Analyse nicht vornehmen, da die Ausbeute zu gering war. Aus 12 *g* Chlor-α-Methylglutarsäureäther erhielt ich nur einige Centigramme Piperidon. Der Grund liegt darin, dass der chlorhältige Äther beim Erhitzen eine anderweitige Zersetzung erleidet und dass das Amidoproduct bei der trockenen Destillation grösstentheils unter Ammoniakbildung und Abscheidung von Kohle total zersetzt wird. Nichtsdestoweniger wird durch die Bildung des Piperidons die δ-Stellung der OH-Gruppe in der Oxy-α-Methylglutarsäure höchst wahrscheinlich gemacht.

Das lactonsäureartige Verhalten des stickstofffreien Reactionsproductes der Nicotinsäure wird auch durch den Zerfall bei der

Trockenen Destillation

bestätigt. Nach Fittig[1] werden die Lactonsäuren bei der trockenen Destillation zersetzt und liefern:

1. Eine um 1 Molekül Kohlensäure ärmere einbasische ungesättigte Säure,
2. ein mit dieser ungesättigten Säure isomeres Lacton, und
3. eine oder mehrere, mit der angewandten Lactonsäure isomere zweibasische Säuren.

Demnach war zu erwarten, dass die aus Nicotinsäure gewonnene Substanz beim Zerfalle im Sinne der Gleichungen:

$$\underbrace{C_4H_7\left\{\begin{matrix} COOH \\ CO \\ O \end{matrix}\right\rangle}_{\text{Lactonsäure}} = CO_2 + \underbrace{C_5H_8O_2}_{\text{Lacton}}$$

$$C_4H_7\left\{\begin{matrix} COOH \\ CO \\ O \end{matrix}\right\rangle = C_4H_6\left\{\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right.$$

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm., 255, 10.

eine zweibasische ungesättigte Säure $C_6H_8O_4$ und ein Lacton, beziehungsweise eine ungesättigte einbasische Säure $C_5H_8O_2$ liefert.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Man erhält diese Körper sowohl aus dem direct gewonnenen Reactionsproducte, als auch aus der Säure, welche durch Verseifen des Äthers (*b*) dargestellt wurde, wenn man diese Substanzen aus einer Retorte unter vermindertem Drucke destillirt. Dabei geht, sobald die Temperatur über 200° C. gestiegen ist, unter Kohlensäureentwicklung ein hellgelb gefärbtes Öl über, welches beim Abkühlen zum Theile krystallisirt. Nur eine sehr geringe Menge der Säure wird unter Abscheidung von Kohle zerstört.

Die Krystalle (a_1) können vom öligen Antheile (b_1) durch Absaugen mit der Pumpe getrennt werden. Die Krystalle sind in Wasser leicht löslich und werden durch wiederholtes Umkrystallisiren endlich in Form kleiner, körniger, anscheinend monokliner, schwach glänzender Krystalle erhalten, die einen constanten, bei 133·5° C. liegenden Schmelzpunkt besitzen.

Die Säure ist in Wasser und Alkohol leicht, etwas schwieriger in Äther löslich. Benzol vermag sie nicht in Lösung zu bringen. Die Säure enthält Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

Die Analyse ergab Werthe, welche mit den für die Formel $C_6H_8O_4$ gerechneten völlig übereinstimmen.

0·2651 *g* Substanz gaben 0·4871 *g* Kohlensäure und 0·1345 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_8O_4$
C........	50·11	50·00
H........	5·63	5·55

Die Krystallwasserbestimmung zeigt, dass die lufttrockene Säure ein Molekül Wasser enthält:

0·2998 *g* Substanz verloren bei 100° C. 0·0347 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_8O_4+H_2O$
H_2O.........	11·57	11·11

Die Constitution dieser ungesättigten Säure habe ich nicht ermittelt, sondern nur nachgewiesen, dass sie leicht wieder in α-Methylglutarsäure verwandelt werden kann, wenn eine verdünnte Lösung mit Natriumamalgam längere Zeit erwärmt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol wurde der Schmelzpunkt bestimmt und zu 75° C. gefunden, daraus geht die Identität hervor.

Das ölige Product (b_1) habe ich behufs Reinigung in Äther aufgenommen und mit kohlensaurem Natron, welches mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet war, öfters geschüttelt, um die Säuren zu entfernen. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein öliger Rückstand, der im Vacuum, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirt werden konnte. Nach wiederholter Rectification erhielt ich eine farblose, ölige Flüssigkeit, die einen schwachen aromatischen Geruch besitzt und bei dem Drucke von 56 *mm* bei 222—226° C. siedet. Das Öl wird vom Wasser erst nach längerer Zeit gelöst und ertheilt demselben eine saure Reaction, durch Zugabe von Natriumcarbonat scheidet sich aus dieser Lösung ein Theil des Öles wieder ab. Verdünnte Laugen nehmen die Substanz leicht auf; aus diesen Lösungen, vorausgesetzt, dass sie nicht allzu verdünnt sind, scheidet Salzsäure die Verbindung wieder ölig ab. Die Verbindung verhält sich ähnlich wie das δ-Caprolacton und dürfte wohl als δ-Valerolacton zu bezeichnen sein.

Die Analyse lieferte indess Zahlen, welche mit den für das Lacton $C_5H_8O_2$ gerechneten nicht hinreichend übereinstimmen. Ich erhielt C 58·82% und H 7·35%, während die Theorie C 60% und H 8% verlangt. Ich beabsichtige daher grössere Mengen dieses Körpers darzustellen und vollends zu reinigen, was mir bei der geringen Menge bisher noch nicht möglich war.

Die mitgetheilten Resultate sprechen für die Richtigkeit der Ansicht, dass die aus der Nicotinsäure entstehende stickstofffreie Substanz ein Gemisch der zweibasischen δ-Oxy-α-Methylglutarsäure und der Lactonsäure darstellt. Mit dieser Auffassung stehen die Resultate, die durch die Untersuchungen über Dehydracetsäure,[1]

[1] Haitinger, Monatshefte f. Chem., 6, 105. Feist, Annal. d. Chem. u. Pharm., 257, 253.

Cumalinsäure[1] und den Äthoxyl-α-Pyrondicarbonsäureäther[2] gewonnen wurden, in nahem Zusammenhange.

Diese Säuren liefern bei der Einwirkung von Ammoniak Producte, die der Pyridinreihe angehören und sind nach den Untersuchungen von Guthzeit und Dressl, sowie von Feist als δ-Lactone ungesättigter Säuren zu betrachten. Dass die Pyridincarbonsäuren δ-Lactonsäuren zu bilden vermögen, erscheint daher von besonderem Interesse. Selbstverständlich sind diese Lactonsäuren, beziehungsweise Oxydicarbonsäuren, Derivate von gesättigten Säuren, da sich ihre Bildung unter Wasserstoff und Wasseraufnahme vollzieht.

Der Verlauf der Reaction, durch welche aus der Nicotinsäure die δ-Oxysäure gebildet wird, lässt sich — wie ich glaube — ziemlich ungezwungen erklären, und zwar wird zunächst aus der Nicotinsäure durch die Aufnahme von H_2 ein leicht zersetzliches Dihydroproduct gebildet, gleichzeitig muss bei Annahme der gebräuchlichen Nicotinsäureformel eine Verschiebung der doppelten Bindungen erfolgen, wie dies durch das folgende Schema zum Ausdrucke gebracht wird:

```
        CH                      CH2
      //  \                    /   \
   CH      C—COOH           CH      C—COOH
   |       ||      + H2 =   ||      ||
   CH      CH               CH      CH
     \\  /                    \   /
       N                        NH
```

Ein derartig constituirtes Hydroproduct muss unbedingt in der ersten Phase vorgebildet werden, denn keine der bekannten Pyridincarbonsäuren zerfällt bei der Behandlung mit Alkalien unter Ammoniakabspaltung in stickstofffreie Producte, während der Dihydrocollidindicarbonsäureäther von Hantsch,[3] der in Bezug der Vertheilung der Wasserstoffatome mit der angenommenen Hydronicotinsäure analog constituirt ist, sowohl bei der Einwirkung von Salzsäure, als auch durch Alkalien unter Ammoniakabspaltung in stickstofffreie Producte zerfällt.

Die intermediär gebildete Hydronicotinsäure kann durch die Einwirkung von Wasser zersetzt werden, so dass die NH-Gruppe

[1] Pechmann, Berl. Ber., 1884, 2384.

[2] Guthzeit u. Dressl, Ebenda, 1889, 1413.

[3] Annal. d. Chem. u. Pharm., 215, 11.

als NH_3 eliminirt und durch O, beziehungsweise durch $(OH)_2$ Sinne im der Gleichung

```
      CH2                                 CH2                            CH2
CH /\ C—COOH                     CH /\ C—COOH                  CH /\ C—COOH
  |  |          + H2O = NH3 +      ||  ||            oder      CH |  ||CH
CH \/ CH                         CH \/ CH                          /    \
    NH                                O                          OH      OH
```

substituirt wird. Durch den weiteren Eintritt von 2 Molekülen Wasser könnten nun die doppelten Bindungen gelöst werden, und es müsste ein Dialdehyd von folgender Constitution zu Stande kommen:

```
        CH2                            CH2                            CH2
H  CH /\ C—COOH     H         CH2 /\ CH—COOH          CH2 /\ CH—COOH
:    |  ||          +     =   CH      CH          =                          + 2H2O
OH CH \/ CH         OH          /\    /\               COH   COH
       O                       OH OH OH OH
```

Solche Dialdehyde sind aber gegen die Einwirkung von Alkalien äusserst empfindlich und lagern sich, wie dies schon von Debus[1] für das Glyoxal gezeigt wurde, in die Oxysäuren um.

Glyoxal wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte Alkalien in Glycolsäure verwandelt. In ähnlicher Weise wird auch *o*-Phtalaldehyd in Phtalid,[2] das Terephtalaldehyd in *p*-Oxymethylbenzoësäure umgewandelt.

In der alkalischen Lösung wird sich aller Erwartung nach auch die Umlagerung dieses aus Nicotinsäure entstandenen Dialdehyds vollziehen, und es wird sich, je nachdem die Bildung der COOH-Gruppe an der α- oder α'-Stelle erfolgt, in der durch das Schema ersichtlich gemachten Weise

```
                              COOH
      CH2                      |
CH2 /\ CH—COOH                CH—CH2—OH             COOH
CH | (α') α' | CH       =     CH2          oder     CH—CH2—CH2—CH2OH
  /\      /\                   |                     |
OH OH   OH OH                 CH2                   COOH
                               |
                              COOH
```

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm., 110, 323.

[2] Hjelt, Berl. Ber., 1885, 2879.

eine δ-Oxy-α-Methylglutarsäure oder eine δ-Oxy-*n*-Propylmalonsäure bilden können.

Die δ-Oxy-*n*-Propylmalonsäure konnte ich unter den Reactionsproducten nicht auffinden, sie scheint überhaupt nicht gebildet worden zu sein, denn sonst hätte ich aus den Äthern bei der Reduction neben α-Methylglutarsäure *n*-Propylmalonsäure bekommen müssen.

Ich habe mich bemüht, die einzelnen Zersetzungsphasen festzuhalten, habe aber, da die intermediär gebildeten Producte ausserordentlich zersetzlich sind, bis jetzt nur negative Resultate erzielt. Erst in letzter Zeit konnte ich einer Dihydronicotinsäure habhaft werden, die, sowie mir ausreichendes Untersuchungsmaterial zur Verfügung steht, näher untersucht werden soll.

II. Verhalten der Isonicotinsäure.

Die Isonicotinsäure muss bei gleicher Reactionsweise endlich unter Abgabe von Ammoniak ein Dialdehyd intermediär bilden, welches die durch die Formel ausgedrückte Zusammensetzung

```
            COOH
             |
             CH
            /  \
         CH      CH2
          |       |
  (α')  COH     COH  (α)
```

besitzt. Dieses Dialdehyd wird in der alkalischen Lösung eine Umlagerung erfahren, durch welche, gleichgiltig ob die Bildung der COOH-Gruppe an der α- oder α'-Stelle erfolgt, eine δ-Oxyäthylbernsteinsäure entstehen wird.

Diese Voraussetzung ist durch die Versuche bestätigt worden. Man erhält das stickstofffreie Zersetzungsproduct aus Isonicotinsäure sehr leicht, denn sie gibt bei der Einwirkung von Natriumamalgam den Stickstoff sehr rasch und quantitativ als Ammoniak ab. Die Darstellung wird auf folgende Weise durchgeführt:

In die zum Sieden erhitzte Lösung von 30 *g* isonicotinsaurem Natron in 1·2 *l* Wasser wird 4% Natriumamalgam eingetragen. Dadurch nimmt die Flüssigkeit allmälig eine intensiv gelbe Farbe an und beginnt Ammoniak zu entwickeln. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen entfärbt sich die Lösung und wird, da der

Zersetzungsprocess nunmehr beendet ist, mit Salzsäure angesäuert und hierauf zur Trockene abgedampft. Der Salzrückstand wird öfters mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach dem Abdestilliren erhält man einen gelblich braun gefärbten Syrup, der in Ätheralkohol aufgenommen wird, um eine kleine Menge von Chlornatrium zu entfernen. Der Rückstand, welcher nach dem Verjagen des Äthers und Alkohols erhalten wird, kann in wässeriger Lösung entfärbt werden.

Die Säure krystallisirt, wenn die zur Syrupsdicke eingedampfte Lösung einige Monate im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen wird. Die ganz erstarrte Masse kann durch Anrühren mit etwas Ätheralkohol so weit gebracht werden, dass durch Absaugen eine Trennung der Lauge vorgenommen werden kann. Die Krystalle sind ausserordentlich klein, sind zerfliesslich und können durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden, weil diese Lösung wieder einer langen Zeit bedarf, um kleine, von der Mutterlauge kaum zu trennende Krystalle abzuscheiden. Auch durch andere Lösungsmittel konnte ein besseres Resultat nicht erzielt werden.

Die Salze der Säure sind so wie die Salze der δ-Oxy-α-Methylglutorsäure amorph. Ich habe weder die Salze noch die Säure analysirt.

Die Äther, welche durch die Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf die Säure entstehen, haben sich zu einer näheren Untersuchung geeignet. Die Darstellung derselben habe ich in der früher beschriebenen Weise vorgenommen.

Die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung wird nach dem Verjagen des überschüssigen Alkohols im Vacuum destillirt, zwischen 185 und 250° C. geht die ganze Masse unzersetzt über. Durch systematisches Fractioniren kann das Rohdestillat in zwei constant siedende Theile zerlegt werden. Die Fraction (a_2) siedet unter 63 *mm* Druck bei 188—191° C., der zweite Theil (b_2) bei 240—244° C.

Untersuchung von (a_2).

Die Fraction (a_2) ist ein vollkommen farbloses, chlorhältiges Öl, welches specifisch schwerer als Wasser ist. Die Substanz ist nahezu geruchlos und in Wasser so gut wie unlöslich. Die

gewöhnlichen Lösungsmittel, wie Benzol, Äther und Alkohol, nehmen den Äther in jedem Verhältnisse auf. Der Siedepunkt liegt unter 63 *mm* Druck bei 189° C.

Die Analyse ergab Zahlen, die mit den für die Formel $C_{10}H_{17}ClO_4$ gerechneten vollkommen übereinstimmen.

I. 0·2134 *g* Substanz gaben 0·4018 *g* Kohlensäure und 0·1376 *g* Wasser.

II. 0·5002 *g* Substanz gaben 0·2998 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{10}H_{17}ClO_4$
C	51·13	—	50·74
H	7·13	—	7·18
Cl	—	14·82	15·01

Der Äther lässt sich durch Erhitzen mit Wasser auf 100° unter Abspaltung von Salzsäure verseifen und in die ursprüngliche Säure rückverwandeln, die aus der Lösung leicht durch Abdampfen wieder gewonnen werden kann.

Untersuchung von (b_2).

Der zweite, zwischen 240 und 244° siedende Antheil ist chlorfrei und stellt eine dicke, farblose, ölige Masse dar, die, auf —20° abgekühlt, zähflüssig wird. Der Siedepunkt konnte der geringen Quantität wegen nicht genau ermittelt werden, er dürfte um 240° C. liegen (bei 60 *mm*).

Die Analyse ergab Werthe, die zur Formel $C_8H_{12}O_4$ führten:

0·2712 *g* Substanz gaben 0·5579 *g* Kohlensäure und 0·1703 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_8H_{12}O_4$
C	56·10	55·81
H	6·97	6·97

Der Äther lässt sich leicht verseifen und liefert durch geeignete Behandlung mit Barytwasser ein Baryumsalz, welches eine amorphe, farblose, gummiartige Masse darstellt. Eine Baryumbestimmung, die ich in einer bei 220° zur Gewichtsconstanz

getrockneten Probe ausgeführt habe, ergab einen auf die Formel $C_6H_8BaO_5$ stimmenden Werth:

0·6948 *g* Substanz gaben 0·5482 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

		$C_6H_8BaO_5$
Ba........	46·57	46·12

Die aus dem Barytsalze durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure hergestellte Säure ist identisch mit dem ursprünglichen, aus Isonicotinsäure gewonnenen Reactionsproducte, wie dies die folgenden Versuche zeigen.

Einwirkung von Jodphosphor.

Wird der Äther *b* oder die durch Natriumamalgam aus Isonicotinsäure gewonnene oder die aus dem Äther *a* abgeschiedene Säure mit Jodphosphor behandelt, so entsteht eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_9JO_4$.

Die Reaction wird mit Vortheil in folgender Weise ausgeführt: 20 *g* Jodphosphor (PJ_2) werden mit einer Lösung von 5 *g* Substanz in Wasser (sp. Gew. 1·3) übergossen; sobald sich die anfänglich eintretende stürmische Reaction mässigt, erwärmt man so lange auf 100°, bis der Überschuss des Jodphosphors zersetzt ist, wozu allenfalls noch einige Tropfen Wasser beizugeben sind.

Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer strahlig krystallinisch gelb gefärbten Masse; sie wird auf einem Saugfilter von den sauren Mutterlaugen befreit, dann auf Thonplatten ausgebreitet und im Exsiccator getrocknet.

Das fein gepulverte Rohproduct wird mit Chloroform gewaschen, um freies Jod zu entfernen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigäther kann die Substanz in farblosen, kleinen, monoklinen, zu Krusten verwachsenen Krystallen erhalten werden; dieselben sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Äther, Essigäther, Benzol und Alkohol leicht löslich. In Wasser ist die Verbindung zerfliesslich, die Lösung erleidet aber bei längerem Stehen Zersetzung. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 152° C. (uncorr.); etwas über diese Temperatur erhitzt, tritt Zersetzung ein.

Die Analyse, die mit einer im Vacuum getrockneten Substanz ausgeführt wurde, gab Zahlen, die mit den für die Formel $C_6H_9JO_4$ gerechneten vollkommen übereinstimmen:

I. 0·4731 *g* Substanz gaben 0·4705 *g* Kohlensäure und 0·1409 *g* Wasser.

II. 0·4102 *g* Substanz gaben 0·3522 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_9JO_4$
C	27·12	—	26·47
H	3·30	—	3·30
J	—	46·40	46·69

Die Säure ist als Monojodäthylbernsteinsäure zu bezeichnen, weil sie, mit Zink und Schwefelsäure behandelt, Äthylbernsteinsäure liefert. Diese Umsetzung findet schon bei niederer Temperatur statt. Nach beendeter Einwirkung wird durch Ausschütteln mit Äther der Flüssigkeit das Reactionsproduct entzogen, es hinterbleibt als licht gefärbter Syrup, der bald krystallinisch erstarrt.

Die Krystalle sind in Benzol leicht löslich und besitzen, daraus umkrystallisirt, alle Eigenschaften, die Huggenberg[1] für die Äthylbernsteinsäure angibt, der Schmelzpunkt wurde bei 98·7° C. (uncorr.) gefunden.

Die Analyse der krystallwasserfreien, getrockneten Substanz ergab Zahlen, die die erwartete Identität zweifellos erscheinen lassen:

0·2955 *g* Substanz gaben 0·5399 *g* Kohlensäure und 0·1825 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_{10}O_4$
C	49·82	49·31
H	6·86	6·84

Wird eine wässerige Lösung der jodhältigen Säure mit Silberoxyd gelinde erwärmt, so bildet sie unter Abscheidung von

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm., 192, 149.

Jodsilber ein lösliches Silbersalz, welches durch Abdampfen in Form kleiner perlmutterglänzender Krystallschuppen gewonnen werden kann.

Das Silbersalz ist ziemlich beständig, selbst gegen Lichteinfluss, und liefert bei der Analyse Zahlen, die zur Formel $C_6H_7AgO_4$ führten.

0·3034 *g* Substanz gaben 0·3248 *g* Kohlensäure, 0·0779 *g* Wasser und 0·1305 *g* Silber.

In 100 Theilen:

		$C_6H_7AgO_4$
C	29·19	28·68
H	2·85	2·78
Ag	43·01	43·02

Die durch Schwefelwasserstoff entsilberte Lösung des Salzes liefert ein Product, welches mit der ursprünglich gewonnenen Oxyäthylbernsteinsäure identisch ist; denn dieses gibt bei Behandlung mit Jodphosphor wieder Monojodäthylbernsteinsäure.

Die aus Isonicotinsäure gewonnene stickstofffreie Säure ist wohl als δ-Oxyäthylbernsteinsäure zu bezeichnen, weil sie in analoger Weise wie die früher beschriebene δ-Oxy-α-Methylglutarsäure entsteht und bei den angeführten Reactionen (Ätherbildung, Zusammensetzung der Salze, Einwirkung von Jodphosphor) ihr lactonartiges Verhalten documentirt.

III. Verhalten der Picolinsäure.

Mit derselben Leichtigkeit wie die Isonicotinsäure entlässt auch die Picolinsäure ihren Stickstoff als Ammoniak bei der Einwirkung von Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung.

Die Darstellung des stickstofffreien Reactionsproductes nimmt man genau so vor, wie es bei der Isonicotinsäure angegeben ist, und treten dieselben Erscheinungen auf, die dort beobachtet worden sind.

Die Substanz ist ebenfalls nur schwierig im krystallinischen Zustande erhältlich, zerlegt sich zum Theile beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser und bildet flüchtige Producte, auf deren nähere Untersuchung ich wegen Mangel an

Material vorläufig nicht eingehen konnte. Diese Zersetzlichkeit ist offenbar die Ursache, dass die Zahlen, die ich seinerzeit bei der Analyse dieser Substanz erhalten habe, unrichtig sind, denn damals habe ich für die Analyse die Säure bei 120° C. zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Die Säure, die im Aussehen den Reactionsproducten der Nicotin- und Isonicotinsäure gleicht, liefert nur amorphe, für eine Untersuchung ungeeignete Salze. Ätherartige Producte werde ich erst, sobald ich in den Besitz von Picolinsäure gelangt sein werde, darstellen.

Aus der Picolinsäure kann, nach dem früher dargelegten Reactionsverlaufe, durch die Einwirkung von Natriumamalgam nur eine Säure entstehen, deren Constitution durch die Formel

```
              CH2
             /   \
        CH2        CH2
         |          |
     (α')|     (α)  |C—COOH
       COOH         |
                    OH
```

ausgedrückt wird, welche als δ-Oxy-*n*-Adipinsäure zu bezeichnen ist, denn die Entstehung einer Ketoaldehydsäure, welche hervorgehen müsste, im Falle sich die Umlagerung an der α-Stelle vollziehen würde, ist von vornherein nicht wahrscheinlich. Dass wirklich eine Säure von obiger Zusammensetzung gebildet wird, erscheint durch die Resultate, welche ich durch die

Einwirkung von Jodphosphor

erzielte, bestätigt, denn es bildet sich aus dem aus Picolinsäure gewonnenen Producte die normale Adipinsäure. Die Darstellung derselben verwirklicht man auf folgende Art:

10 *g* einer syrupdicken Lösung des Reactionsproductes (spec. Gew. 1·3) werden mit 20 *g* Jodphosphor (PJ_2) zusammengebracht, sobald die eintretende heftige Reaction sich mässigt. wird erhitzt bis aller Jodphosphor zerstört ist.

Die dicke, hellgelb gefärbte Masse wird mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahirt, nach dem Abdestilliren des Äthers erhält man eine ölige Flüssigkeit, die alsbald krystallinisch erstarrt. Durch Absaugen der Mutterlauge wird die krystallinische

Ausscheidung vorgereinigt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Essigäther völlig rein erhalten. Dieses Product liefert, aus Wasser krystallisirt, grosse, farblose, zu Drusen verwachsene, schwach glänzende Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 151° C. (uncorr.) besitzen.

Dieser Schmelzpunkt, sowie die Analyse zeigen, dass die Substanz identisch mit der von Arppe[1] zuerst dargestellten Adipinsäure ist:

0·2904 *g* Substanz gaben 0·5308 *g* Kohlensäure und 0·1819 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_{10}O_4$
C........	49·84	49·31
H........	6·95	6·84

Die kleine Schmelzpunktdifferenz (Arppe gibt 148—149° an) liess mir es anfänglich zweifelhaft erscheinen, ob wirklich Adipinsäure vorlag, und ich habe desshalb das Ammonsalz, welches Arppe krystallographisch bestimmt hat, ebenfalls dargestellt, mit diesem verglichen und dadurch meine Zweifel behoben.

Das Ammonsalz scheidet sich beim langsamen Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der Säure in glasglänzenden, farblosen Tafeln ab, die eine ziemliche Grösse erreichen. Das Salz ist krystallwasserfrei. Die Ammonbestimmung, die mit der im Vacuum getrockneten Substanz ausgeführt wurde, ergab:

0·2712 *g* Substanz lieferten 0·2852 *g* Platin.

Daher enthalten 100 Theile:

		$C_6H_8(NH_4)_2O_4$
NH_3.......	18·40	18·83

Herr Prof. v. Lang, der die Güte hatte, den krystallographischen Vergleich vorzunehmen, theilt Folgendes mit:

Krystallsystem: $ac = 98° 16'$

$a : b : c = 0·9830 : 1 : 0·6919$

Beobachtete Formen: 100. 110. 011, 201.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm., 149, 220.

Diesem Axensystem entsprechen die Winkel:

		Arppe
100 . 001 =	81°44′	82°
110 . $\bar{1}$10 =	110 52	114
001 . 0$\bar{1}$1 =	88 28	87

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche 100.

Demnach sind die untersuchten Krystalle mit den von Arppe gemessenen identisch.

Die Bildung der *n*-Adipinsäure macht es wahrscheinlich, dass das Reactionsproduct der Picolinsäure als δ-Oxy-*n*-Adipinsäure aufzufassen ist.

Ich behalte mir vor, die Richtigkeit dieser Auffassung durch weitere Untersuchungen, die ich auch auf die mehrbasischen Pyridincarbonsäuren ausdehnen werde, zu beweisen.

XXI. SITZUNG VOM 23. OCTOBER 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft IV—VII (April bis Juli) des 99. Bandes, Abtheilung III. der Sitzungsberichte vor.

Es gelangt ein Schreiben des w. M. Herrn Hofrathes Dr. Ludwig Boltzmann zur Verlesung, worin derselbe anzeigt, dass er einem Rufe der Universität München Folge geleistet und in das Ausland übergetreten sei.

Der Secretär überreicht eine Abhandlung von Dr. Gustav Jäger in Wien, betitelt: „Die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln".

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben von Herrn J. Richard Harkup in Krems a. D. behufs Wahrung der Priorität vor, welches nach der Angabe des Übersenders die Beschreibung einer von ihm gemachten Erfindung hinsichtlich der Patronenhülsen für Hinterladerwaffen enthält.

Das w. M. Herr Prof. Lieben überreicht eine Abhandlung des Dr. Bohuslav Brauner in Prag, betitelt: „Volumetrische Bestimmung des Tellurs." I. Theil. Eine maassanalytische Studie.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. Constantin Freih. v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Über fossile *Banksia*-Arten und ihre Beziehung zu den lebenden".

Volumetrische Bestimmung des Tellurs, eine maassanalytische Studie, I. Theil

von

Dr. Bohuslav Brauner.

Einleitung.

In meinen Untersuchungen über das Tellur brauchte ich eine Methode, welche mir erlauben würde, dasselbe möglichst rasch und doch genau quantitativ zu ermitteln. Die bisherigen wenigen gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden erfordern viel Zeit und da sie gewogene Filter voraussetzen, so sind sie auch nicht sehr genau. In meiner Abhandlung über das Atomgewicht des Tellurs[1] habe ich schon darauf hingewiesen, mit welchen Fehlern die auf die Wägung des reducirten Tellurs gegründete Methode behaftet ist.

Maassanalytische Methoden zur Bestimmung des Tellurs gab es bisher nicht — dieses Gebiet ist eine Tabula rasa. Es ist mir gelungen, mehrere diesem Zwecke entsprechende Methoden auszuarbeiten. Dieselben sind theils im Principe neu, zum Theil beruhen sie auf der Anwendung von zur Bestimmung anderer Elemente dienenden Methoden.

Zur Fortsetzung meiner Untersuchungen über das Tellur wurde mir von der kaiserl. Akademie Wissenschaften zu Anfang des Jahres 1890 wieder eine reichliche Subvention ertheilt, für welche ich der hohen Akademie meinen innigsten Dank auszusprechen die Ehre habe.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 10, 411—457.

Erste Methode.

Princip. Salzsaure Lösungen von Tellurdioxyd werden durch Zinnchlorür reducirt unter Ausscheidung von freiem Tellur und Bildung von Zinnchlorid.

Schema:

a) $TeCl_4 + 2SnCl_2 = Te + 2SnCl_4$ oder

b) $H_2TeO_3 + 2SnCl_2 + 4HCl = Te + 2SnCl_4 + 3H_2O$ oder

c) $TeO_2 + 2SnCl_2 + 4HCl = Te + 2SnCl_4 + 2H_2O$.

Das überschüssige unreducirte Zinnchlorür wird mit Jodlösung zurücktitrirt:

d) $SnCl_2 + 2HCl + J_2 = SnCl_4 + 2HJ$.

Erfordernisse:

α) Eine Lösung von Zinnchlorür. Man kocht etwa 80 *g* granulirtes Zinn mit etwa 200 cm^3 Salzsäure so lange noch Wasserstoffentwicklung stattfindet, giesst ab, setzt zu den erhaltenen 150 cm^3 noch 450 cm^3 Salzsäure und verdünnt endlich mit Wasser zu 1 *l*. Die Lösung, welche mit Wasser noch mehr verdünnt werden kann, je nachdem man grössere oder kleinere Mengen von Tellur bestimmen will, wird in einer Kohlensäureatmosphäre aufgehoben.

β) Eine Jodlösung, enthaltend im Liter 7 *g* Jod und 10 *g* Jodkalium.

Ausführung. Man bringt die salzsaure Lösung des Tellurdioxyds in einen Messkolben (ich verwendete solche von 100 cm^3 Inhalt) und setzt unter Erwärmen die Zinnlösung hinzu. Solange letztere noch nicht vorwaltet, ist die Flüssigkeit von feinpulverigem Tellur getrübt, klärt sich aber sofort, besonders nach dem Aufkochen, sobald das Zinnchlorür vorwaltet. Nachdem man sich durch Zusatz einer kleinen Menge Zinnchlorür überzeugt hat, dass keine weitere Fällung mehr stattfindet, so verdünnt man mit (wenn möglich luftfreiem) Wasser bis zur Marke und verdrängt die Luft aus dem Halse des Kölbchens durch Zusatz von etwas Natriumbicarbonat. Man kühlt den Kolben auf gewöhnliche Temperatur ab und ermittelt während des Erkaltens das Verhältniss zwischen der Jod- und Zinnlösung. Nach dem Erkalten füllt man mit Wasser bis zur Marke und bestimmt in einem aliquoten Theile der klaren, über dem Tellur stehenden

Lösung durch Titration mit Jod die Menge des überschüssigen Zinnchlorürs. Sollten noch Tellurtheilchen in der klaren Lösung schweben, so filtrirt man sie durch ein trockenes Faltenfilter oder die von Fessenden[1] beschriebene Modification desselben, da feinvertheiltes Tellur bei Gegenwart von Salzsäure, Jodlösung langsam entfärbt. Die verbrauchte Menge Jodlösung wird auf das ganze Volum von 100 cm^3 umgerechnet (das geringe, von Tellur eingenommene Volum kann vernachlässigt werden, da 1 *g* Tellur nur 0·16 cm^3 einnimmt) und die derselben entsprechende Menge Zinnchlorür von dem zur Fällung verwendeten Volum abgezogen, woraus das zur Fällung des Tellurs dienende Volum Zinnlösung resultirt.

Es sollte zunächst ermittelt werden, ob die Reaction zwischen Zinnchlorür und einer salzsauren Lösung von Tellurdioxyd[2] nach der durch das obige Schema *a), b), c)* ausgedrückten Gleichung verläuft.

Zunächst wurden die nach der Ausfällung des Tellurs durch Zinnlösung erhaltenen Filtrate auf Tellur geprüft, aber frei davon gefunden, so dass die Fällung durch Zinnchlorür als vollständig angesehen werden muss.

Ferner suchte ich durch Ermitteln des Verhältnisses der Jodlösung einerseits zur arsenigen Säure, anderseits zur Zinnlösung, die Volumina von Jod- und Zinnlösung zu berechnen, welche einem bestimmten Gewicht Tellurdioxyd entsprechen.

Die folgende Proportion drückt das Äquivalenzverhältniss der genannten Stoffe aus: $As_2O_3 : 4J : 2SnCl_2 : TeO_2$, d. h. dieselbe Jodmenge, welche 198 Theile (1 Mol.) arsenige Säure in Arsensäure überführt, gibt auch die Menge Zinnchlorür an, welche 159·6 Theile (1 Mol.) Tellurdioxyd reducirt.

(1)[3] 10 cm^3 einer $^1/_{10}$ normalen Lösung von Natriumarsenit, enthaltend 0·0495 *g* As_2O_3 ($^1/_{4000}$ Mol. Gew.) erforderten 17·15 cm^3

---

[1] Fessenden, Chem. News, **60**, 102.

[2] Dieselbe enthält, so lange sie concentrirt ist, hauptsächlich Tellurtetrachlorid und ist grünlichgelb; beim Verdünnen wird sie farblos und enthält tellurige Säure neben Salzsäure.

[3] Die eingeklammerten fetten Zahlen bezeichnen hier und weiter unten die Nummern der Versuche.

Jodlösung. Die äquivalente Menge Tellurdioxyd beträgt 0·0399 *g* ($^1/_{4000}$ Mol. Gew.).

0·4803 *g* Tellurdioxyd wurden in Salzsäure gelöst und mit Zinnlösung gefällt. Verwendet wurden 55 cm^3 der letzteren, wovon 5 cm^3 = 47·65 cm^3 Jodlösung. Das Filtrat erforderte 316·5 cm^3 Jodlösung = 33·17 cm^3 Zinnlösung, so dass zur Reduction 55—33·17 = 21·83 cm^3 Zinnlösung = 208·0 Jodlösung verbraucht wurden. Da 17·15 cm^3 letzterer 0·0495 *g* As_2O_3 entsprechen und 0·0399 *g* TeO_2 entsprechen sollen, so berechnet sich die verwendete Menge Jodlösung zu 206·5 cm^3 und die zur Reduction dienende Zinnlösung zu 21·66 cm^3, was mit den wirklich verbrauchten Mengen Jodlösung = 208 cm^3 und Zinnlösung = 21·83 cm^3 so gut übereinstimmt, als dies mit Rücksicht auf die verschiedenen und nur indirect zu vergleichenden Functionen der in Reaction tretenden Körper zu erwarten ist. Weitere Versuche dieser Art ergaben ein gleich annäherndes Resultat.

Der Verlauf der Reaction wurde noch nach einer zweiten Methode controlirt, indem von der folgenden einfacheren Proportion ausgegangen wurde: $TeO_2 : 2SnCl_2 : 4J$. Den Ausgang bildete eine gewogene Menge reines Jod, auf welches die Jod- und Zinnlösung in bekannter Weise gestellt wurde.

(2) 0·4499 *g* trockenes und bei Gegenwart von Jodkalium resublimirtes Jod in Jodkalium gelöst, erforderte zur Entfärbung, d. h. oxydirte 32·42 cm^3 Zinnlösung, deren 20 cm^3 36·6 cm^3 Jodlösung entfärbten, so dass 1 cm^3 der Jodlösung 0·0075833 *g* reines Jod repräsentiren. Da aber 126·85 Theile Jod 39·9 Theilen ($^1/_4$ *g* Mol.-Gew.) Tellurdioxyd äquivalent sind, so repräsentirt 1 cm^3 Jod 0·0023853 *g* TeO_2.

Eine Lösung von 0·1765 *g* TeO_2 in Salzsäure wurde mit 11 cm^3 Zinnchlorür gekocht, wovon 1 cm^3 = 8·83 cm^3 Jod. Zur Rücktitrirung wurde verbraucht 22·5 cm^3 Jod = 2·548 cm^3 Zinnchlorür, so dass zur Reduction 8·45 cm^3 $SnCl_2$, entsprechend 74·63 cm^3 Jodlösung verbraucht wurden. Daraus berechnet sich das Gewicht des gefundenen Tellurdioxyds zu 74·63 × 0·0023853 = 0·1780 *g*, statt der eingewogenen 0·1765 *g*.

(3) Ein in gleicher Weise ausgeführter Versuch ergab: Verwendet 11·0 cm^3 $SnCl_2$; zurück 23·15 cm^3 Jod; zur Reduction

$8 \cdot 378\ cm^3\ SnCl_2 = 73 \cdot 98\ cm^3$ Jod $= 0 \cdot 17646\ g\ TeO_2$, statt der eingewogenen $0 \cdot 1765\ g$.

Auch diese beiden Versuche zeigen, dass die Reaction zwischen Zinnchlorür und Tellurdioxyd dem Eingangs angeführten Schema entspricht.

Es ist jedoch in der maassanalytischen Praxis gebräuchlich, den Titre der empirischen Lösungen auf gewogene Mengen der reinen, später zu bestimmenden Substanzen einzustellen, und nach diesem Princip wurden die folgenden Versuche angestellt.

Die Concentration der Zinnlösung variirte in jeder Versuchsreihe und betrug in den Versuchen

4—7 .....1 $cm^3\ SnCl_2 = 14 \cdot 1\ cm^3$ Jod $= 0 \cdot 02231\ g\ TeO_2$,
8—10 .....1 $cm^3\ SnCl_2 = 16 \cdot 8\ cm^3$ Jod $= 0 \cdot 03931\ g\ TeO_2$,
11—12 .....1 $cm^3\ SnCl_2 = 8 \cdot 83\ cm^3$ Jod $= 0 \cdot 02089\ g\ TeO_2$,
13—14 .....1 $cm^3\ SnCl_2 = 1 \cdot 85\ cm^3$ Jod $= 0 \cdot 00431\ g\ TeO_2$.

	$SnCl_2$ zugefügt	Jod	$= SnCl_2$ zurück	$SnCl_2$ zur Reduction	TeO_2 eingewogen	TeO_2 gefunden
(4)	25 cm^3	79·5 cm^3	5·63 cm^3	19·37 cm^3	0·4322	—
(5)	21	54·8	3·90	17·20	0·3845	0·3839
(6)	55	116·0	8·23	46·77	1·0436	1·0492
(7)	17	89·1	6·32	10·68	0·2348	0·2383
(8)	5	8·5	0·51	4·49	0·1765	—
(9)	14	163·1	9·43	4·57	0·1765	0·1797
(10)	6	26·0	1·55	4·45	0·1765	0·1750
(11)	11	22·5	2·55	8·45	0·1765	—
(12)	11	23·2	2·62	8·38	0·1765	0·1750
(13)	23	4·65	2·51	20·49	0·0883	—
(14)	25	7·85	4·24	20·76	0·0883	0·0895

Kritik der Methode.

Die Methode gibt, wie die angeführten Versuche zeigen, annähernd genaue Resultate. Sie besitzt die folgenden Fehlerquellen:

Die Zinnchlorürlösung ist an der Luft sehr leicht oxydirbar und ihre Stärke nimmt im Laufe des Versuches beständig ab, besonders während des Aufkochens, des Erkaltens und der nachfolgenden Filtration, wie der folgende Versuch zeigt.

(15) 2 cm^3 $SnCl_2$ erforderten 33·6 cm^3 Jodlösung. Weitere 2 cm^3 wurden mit Wasser verdünnt, aufgekocht, auf 100 cm^3 verdünnt und erkalten lassen. 20 cm^3 der Lösung erforderten 6·68 cm^3 Jod, also das Ganze 33·4 cm^3 Jod. Von der filtrirten Lösung erforderten 20 cm^3 6·64 cm^3 Jod, also das Ganze 33·2 cm^3 Jod. In Folge der Oxydation ist die Stärke der Lösung von 2·00 auf 1·98 gesunken.

Diese Fehlerquelle hat zur Folge, dass man den Überschuss des Zinnchlorürs etwas geringer und die Menge des Tellurs etwas grösser findet, doch lässt sich dies vermeiden, wenn man jene durch einen blinden Versuch ermittelte Correction bei der Bestimmung anbringt. Bei der letzten (vergleichenden) Berechnungsweise ist dies jedoch nur dann von einigem Einfluss, wenn das Volum des überschüssig zugesetzten Zinnchlorürs stark variirt.

Möglicherweise ist auch die ungleiche Menge anwesender Salzsäure von Einfluss, auch fällt vielleicht mit dem Tellur etwas Zinn als Tellurzinn nieder, was aber mit Bestimmtheit nicht nachgewiesen werden konnte. Doch scheint es, dass diese Fehlerquellen die Resultate in zu ungleicher Weise nicht beeinflussen.

Anwendung der Methode.

Handelt es sich darum, das Tellur in salzsaurer Lösung rasch zu bestimmen, so gibt die Methode ganz brauchbare Resultate, wie die folgende Analyse des basischen Tellursulfats beweist.

(16) 0·3198 *g* Tellursulfat wurden in Salzsäure gelöst und mit 15 cm^3 $SnCl_2$ gefällt. Der Überschuss des letzteren erforderte 32·75 cm^3 Jod = 3·39 cm^3 $SnCl_2$, so dass 11·61 cm^3 $SnCl_2$ in Thätigkeit traten. Da im Versuch (1) 21·83 cm^3 derselben Zinnlösung 0·4803 *g* TeO_2 reducirten, so entsprechen die 11·61 cm^3 Zinnlösung 0·25544 *g* TeO_2. Dies ergibt in 100 Theilen des Salzes:

	Für $Te_2O_4.SO_3$ berechnet	Gefunden
TeO_2	79·95	79·88.

Zweite Methode.

Salzsaure Lösungen von Arsen- oder Antimontrioxyd werden bekanntlich durch Chromsäure — nach Kessler — zu den Pentaverbindungen, d. h. Arsen- und Antimonsäure, oxydirt.

Ich versuchte, die zweite volumetrische Bestimmungmethode des Tellurs auf eine analoge Reaction der tellurigen Saure zu begründen, indem ich voraussetzte, dass der Vorgang nach dem folgenden Schema verlaufen wird:

a) $3H_2TeO_3 + K_2Cr_2O_7 + 8HCl = 3H_2TeO_4 + 2KCl + Cr_2Cl_6 + 4H_2O$ oder

b) $3TeO_2 + K_2Cr_2O_7 + 8HCl = 3TeO_3 + 2KCl + Cr_2Cl_6 + 4H_2O$, oder auch

c) $3TeO_2 + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 3TeO_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O$.

Bei den Bestimmungen wurde genau das in Lehrbüchern der quantitativen Analyse beschriebene Verfahren eingehalten, indem eine salzsaure, mit Wasser verdünnte Lösung der tellurigen Säure mit überschüssiger Lösung von Kaliumdichromat versetzt wurde. Nach einiger Zeit wurde eine mit etwas Schwefelsäure versetzte Auflösung von Ammoniumferrosulfat so lange hinzugefügt, bis ein Tropfen der Lösung mit einer verdünnten frischen Lösung von Ferridcyankalium eben eine Blaufärbung hervorbrachte. In derselben Weise wurde das Verhältniss zwischen der Eisen- und der Chromlösung ermittelt.

Es wurde eine Reihe orientirender Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob die Reaction zwischen Chromsäure und telluriger Säure dem durch das Schema *a)*, *b)*, *c)* angedeuteten Vorgang entspricht.

2·5 *g* Kaliumbichromat wurden in 1 *l* Wasser gelöst. 10 cm^3 dieser Auflösung oxydirten 2·83 cm^3 einer Lösung von Ammoniumferrosulfat. Der Titre wurde zunächst auf arsenige Säure gestellt.

(17) 0·048 *g* Arsentrioxyd wurden in salzsaurer Lösung nach Kessler titrirt. Verbraucht wurden 24 cm^3 Chromlösung und zurück 1·52 cm^3 Eisenlösung = —5·37 cm^3 Chromat, d. h. Chromlösung zur Oxydation = 18·63 cm^3. Nun oxydirt aber die gleiche Menge Chromlösung 198 Theile As_2O_3 (1 Mol.) und

319·2 Theile TeO_2 (2 Mol.), also 18·63 cm^3 Chromlösung oxydiren 0·07738 g TeO_2. Die zu den folgenden Versuchen verwendete Quantität von 0·0737 g TeO_2 würde demnach **17·3** cm^3 Chromlösung erfordern.

(18) Die weitere Einstellung wurde auf eine Lösung von Ferrosulfat von bekanntem Gehalt ausgeführt. 0·1064 g Eisen in schwefelsaurer Lösung erforderten 35·93 cm^3 Chromlösung. Da nach dem Schema *d)* $6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$ dieselbe Menge Chromlösung 336 Theile Eisen (6 Atome) und 478·8 Theile TeO_2 (3 Mol.) oxydirt, so oxydirt 1 cm^3 der obigen Chromlösung 0·004218 g TeO_2. Es erfordern also 0·0737 g Tellurdioxyd **17·5** cm^3 Chromlösung.

Der Wirkungswerth der Chromlösung kann noch aus dem Bichromatgehalt berechnet werden. Da 295·36 Theile $K_2Cr_2O_7$ (1 Mol.) 478·8 Theile TeO_2 (3 Mol.) oxydiren, so repräsentirt 1 cm^3 der Chromlösung 0·00415 g TeO_2. Die verwendete Quantität von 0·0737 g TeO_2 würde also **17·8** cm^3 Chromatlösung erfordern. Es folgen die ausgeführten Versuche.

	$K_2Cr_2O_7$ zugefügt	$FeSO_4 = K_2Cr_2O_7$ zurück		$K_2Cr_2O_7$ zur Oxydation	H_2O anwesend	Conc. HCl anwesend	H_2SO_4 1/1 anwesend
(19)	36 cm^3	4·6 cm^3	−16·3 cm^3	19·7 cm^3	100 cm^3	20 cm^3	—
(20)	35	4·4	−15·5	19·5	10	—	10 cm^3
(21)	36	4·7	−16·4	19·6	10	—	10
(22)	40·5	5·9	−20·7	19·8	100	10	—
(23)	40	5·7	−20·0	20·0	100	—	10
(24)	40	5·7	−20·0	20·0	100	20	—
(25)	20	1·0	− 2·8	17·2	200	10	—
(26)	20	0·7	− 2·5	17·5	200	10	—

Die Wirkung der Chromlösung auf die Tellurlösung dauerte in den Versuchen 19, 20, 21 eine Stunde, in den Versuchen 22, 23, 24 16 Stunden, in dem Versuche 25 zwei Minuten, in 26 fünf Minuten, nach welcher Zeit erst mit Eisen zurücktitrirt wurde.

Eine andere Tellurlösung, enthaltend 0·1096 g TeO_2, erforderte, aus dem Wirkungswerthe des Dichromats berechnet, **26·4** cm^3 Chromlösung.

	$K_2Cr_2O_7$ zugefügt	$FeSO_4 = K_2Cr_2O_7$ zurück		$K_2Cr_2O_7$ zur Oxydation	H_2O anwesend	Conc. HCl anwesend	H_2SO_4 ¹/₁ anwesend
(27)	18 cm^3	1·3 cm^3	—2·3 cm^3	15·7 cm^3	100 cm^3	—	5 cm^3
(28)	30	2·4	—4·5	25·5	100	10 cm^3	—
(29)	20	1·8	—3·3	16·7	100	10	—
(30)	25	0·1	—0·2	24·8	100	10	—
(31)	30	2·4	—4·0	25·6	100	10	—
(32)	30	1·9	—3·4	26·6	100	10	—
(33)	30	1·9	—3·4	26·6	100	10	—

Dauer des Versuches 27 = 2 Minuten, 28 = 15 Minuten, 29 = 2 Minuten, 30 = 10 Minuten, 31 = 15 Minuten, 32 und 33 = 24 Stunden.

Eine Lösung von 0·0828 *g* $TeO_2 . K_2Cr_2O_7$ berechnet 20·0 cm^3.

	$K_2Cr_2O_7$ zugefügt	$FeSO_4 = K_2Cr_2O_7$ zurück		$K_2Cr_2O_7$ zur Oxydation	H_2O	HCl
(34)	30 cm^3	5·6 cm^3	—10·0 cm^3	20·0 cm^3	100 cm^3	3 cm^3
(35)	30	5·6	—10·0	20·0	100	10
(36)	30	5·8	—10·2	19·8	100	3
(37)	30	5·6	—10·0	20·0	100	10
(38)	30	5·7	—10·1	20·1	100	20
(39)	30·2	5·6	—10·0	20·2	100	30

Dauer der Versuche 34 und 35 = 24 Stunden, 36—39 je 10—15 Minuten.

Aus diesen drei Versuchsreihen, deren erste auf nur annähernde Genauigkeit Anspruch erheben kann, geht hervor, dass der Verbrauch an Chromat desto grösser, respective die Oxydation der tellurigen Säure desto vollständiger ist, je länger die Dauer der Einwirkung, je grösser das Volum der ursprünglich zugesetzten Chromatlösung und je grösser die Menge der anwesenden Salzsäure. In schwefelsaurer Lösung verläuft die Reaction, dem Schema *c)* entsprechend, ebenfalls zu Ende, erfordert aber mehr Zeit als in salzsaurer Lösung.

Die vierte Versuchsreihe wurde mit einer „normalen" Lösung von Kaliumdichromat ausgeführt. Das reinste Salz des Handels wurde in Wasser gelöst und durch gestörte fractionirte Krystallisation gereinigt, wobei nur die mittleren Fractionen zur Verwendung gelangten. Es wurden 2·9536 *g* (¹/₁₀₀ Mol. Gew.) in Wasser gelöst und zu 1 *l* Wasser verdünnt. 1 cm^3 dieser Lösung

oxydirt, d. h. gibt 0·004788 *g* TeO_2 ($^3/_{100}$ Mol. Gew.) an. 3·1880 *g* TeO_2 wurden in 50 cm^3 Salzsäure gelöst, auf 100 cm^3 mit Wasser verdünnt und von dieser Lösung zu jedem Versuch 5 cm^3 = 0·1594 *g* TeO_2 verwendet. Bei jedem Versuche wurden 20 cm^3 concentrirter Salzsäure hinzugefügt und dann so viel Wasser, dass das Gesammtvolum der Lösung 100 cm^3 betrug. Das Volum der zugesetzten Chromlösung war in allen Versuchen nahezu gleich, so dass alle Versuche unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden. Nur die Dauer der Einwirkung der Chromlösung wechselte, wie aus der letzten Columne ersichtlich.

Aus dem Gewichte des in der Chromlösung enthaltenen Dichromats berechnet sich, dass die verwendete Menge Tellurdioxyd = 0·1594 *g* zur vollständigen Oxydation **33·3** cm^3 Chromlösung erfordert.

	$K_2Cr_2O_7$ zugefügt	$FeSO_4 = K_2Cr_2O_7$ zurück		$K_2Cr_2O_7$ zur Oxydation	Dauer der Einwirkung	
					h	*m*
(40)	43·4 cm^3	13·9 cm^3	—23·1 cm^3	20·3 cm^3	—	1
(41)	40·0	10·7	—17·8	22·2	—	2
(42)	40·4	6·1	—10·4	30·0	—	7
(43)	40·4	4·9	— 8·2	31·8	—	10
(44)	40·0	4·5	— 7·5	32·5	—	17
(45)	40·0	4·4	— 7·3	32·7	—	30
(46)	40·0	4·3	— 7·2	32·8	1	—
(47)	41·0	4·9	— 8·2	32·8	1	15
(48)	40·5	4·4	— 7·3	33·2	3	50
(49)	41·0	4·7	— 7·7	33·3	5	40
(50)	40·5	4·2	— 7·1	33·4	18	—
(51)	40·0	4·0	— 6·6	33·4	18	—
(52)	40·0	3·8	— 6·3	33·7	25	—

Stellt man die in dieser mit ganz besonderer Vorsicht ausgeführten Versuchsreihe erhaltenen Daten graphisch dar, indem man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kaliumdichromatlösung als Ordinaten und die entsprechenden Zeiten als Abscissen aufträgt, so erhält man eine sehr regelmässig verlaufende Hyperbel, welche die einzelnen Punkte nahezu deckt.

Kritik der Methode.

Die Hyperbel, welche die Reaction zwischen telluriger Säure und salzsaurer Chromsäure bei abnehmender Quantität beider

und zunehmender Menge der gebildeten Tellursäure und des Chromchlorids zur Anschauung bringt, erreicht den Punkt $y = 33 \cdot 3$ bei ungefähr $x = 5h$, verläuft aber von da an noch nicht parallel der Axe x, sondern steigt noch sehr wenig an, so dass bei $x = 18$ das $y = 33 \cdot 4$ wird u. s. w.

Untersucht man die erhaltenen Lösungen auf tellurige Säure, so findet man Anfangs deutlich nachweisbare und stetig abnehmende Quantitäten derselben, aber bei mehr als einstündiger Wirkung wird die tellurige Säure kaum mehr nachweisbar. Es ist desshalb wahrscheinlich, dass die Oxydation der tellurigen Säure zu Tellursäure in einer Stunde nahezu erreicht ist, und dass die Hauptreaction von einer Nebenreaction begleitet ist. Eine solche konnte in der That constatirt werden. Die meisten meiner Versuche wurden bei einer Sommertemperatur von 25—30° ausgeführt und es konnte beobachtet werden, dass die Lösungen nach einiger Zeit einen schwachen, aber doch merklichen, eigenthümlichen, an Ozon oder Chlor erinnernden Geruch aushauchen.

Eine salzsaure Lösung von Chromsäure behält ihren Titre bei 20stündigem Stehen unverändert, wie besondere Versuche bewiesen haben. Der Chlor- oder Ozongeruch muss also als eine Eigenthümlichkeit des Gemisches von salzsaurer Chromsäure und Tellursäure betrachtet werden und die Reaction findet offenbar auf Kosten von etwas Chromsäure statt. Man wird desshalb zum Zurücktitriren etwas weniger Eisenlösung verbrauchen als bei ganz normalem Verlaufe der Reaction, und die Menge verbrauchter Chromsäure wird entsprechend grösser werden. Möglicherweise verläuft diese Nebenreaction in den folgenden zwei Phasen:

a) $H_2TeO_4 + 2HCl = H_2TeO_3 + Cl_2 + H_2O$ und

b) $3H_2TeO_3 + K_2Cr_2O_7 + 8HCl = 3H_2TeO_4 + 2KCl + Cr_2Cl_6 + 4H_2O$.

Wie gross der Einfluss einer solchen Nebenreaction ist, konnte nicht ermittelt werden.

Ein anderer Fehler, der in der entgegengesetzten Richtung das Resultat beeinflusst, besteht darin, dass das Ende der Reaction zwischen Chromsäure und Eisensulfat, erkennbar an der Blaufärbung, die eine verdünnte Ferridcyankaliumlösung mit der nun chromsäurefreien, aber etwas Ferrosulfat enthaltenden Lösung

liefert, erst dann eintrifft, wenn 100 cm^3 der Lösung 0·4—0·5 cm^3 der von mir angewandten Eisenlösung enthalten. Bringt man diese Correction sowohl bei der ebenfalls in einem Gesammtvolum von 100 cm^3 ausgeführten Titrestellung *a)*, als auch bei der Bestimmung selbst *b)* an, so wird das Endresultat merklich beinflusst.

Uncorrigirt.

a) 20 cm^3 $K_2Cr_2O_7$ = 12·07 cm^3 $FeSO_4$.
b) 41 cm^3 $K_2Cr_2O_7$—4·65 cm^3 $FeSO_4$ = —7·7 cm^3 $K_2Cr_2O_7$.
41—7·71 = **33·29** cm^3 $K_2Cr_2O_7$.

Corrigirt.

a) 20 cm^3 $K_2Cr_2O_7$ = 11·62 cm^3 $FeSO_4$.
b) 4·65—0·45 = 4·20 cm^3 $FeSO_4$ = —7·23 cm^3 $K_2Cr_2O_7$.
41—7·23 = **33·77** cm^3 $K_2Cr_2O_7$.

Man erhält dann statt des normalen Resultates = 33·3 cm^3 die höhere Zahl, d. h. = 33·8 cm^3 und die normale Zahl 33·3 (corrigirt) erhält man schon nach einer Stunde, aber es ist fraglich, ob ein und dieselbe Correction in *a)* und *b)* angebracht werden darf.

Da die Reaction zwischen salzsaurem Tellurdioxyd und salzsaurer Chromsäure eine oder mehrere Stunden erfordert, so besitzt sie wohl mehr theoretisches als praktisches Interesse.

Weitere volumetrische Bestimmungsmethoden des Tellurs werde ich in einer späteren Abhandlung beschreiben.

SITZUNGSBERICHTE

DER

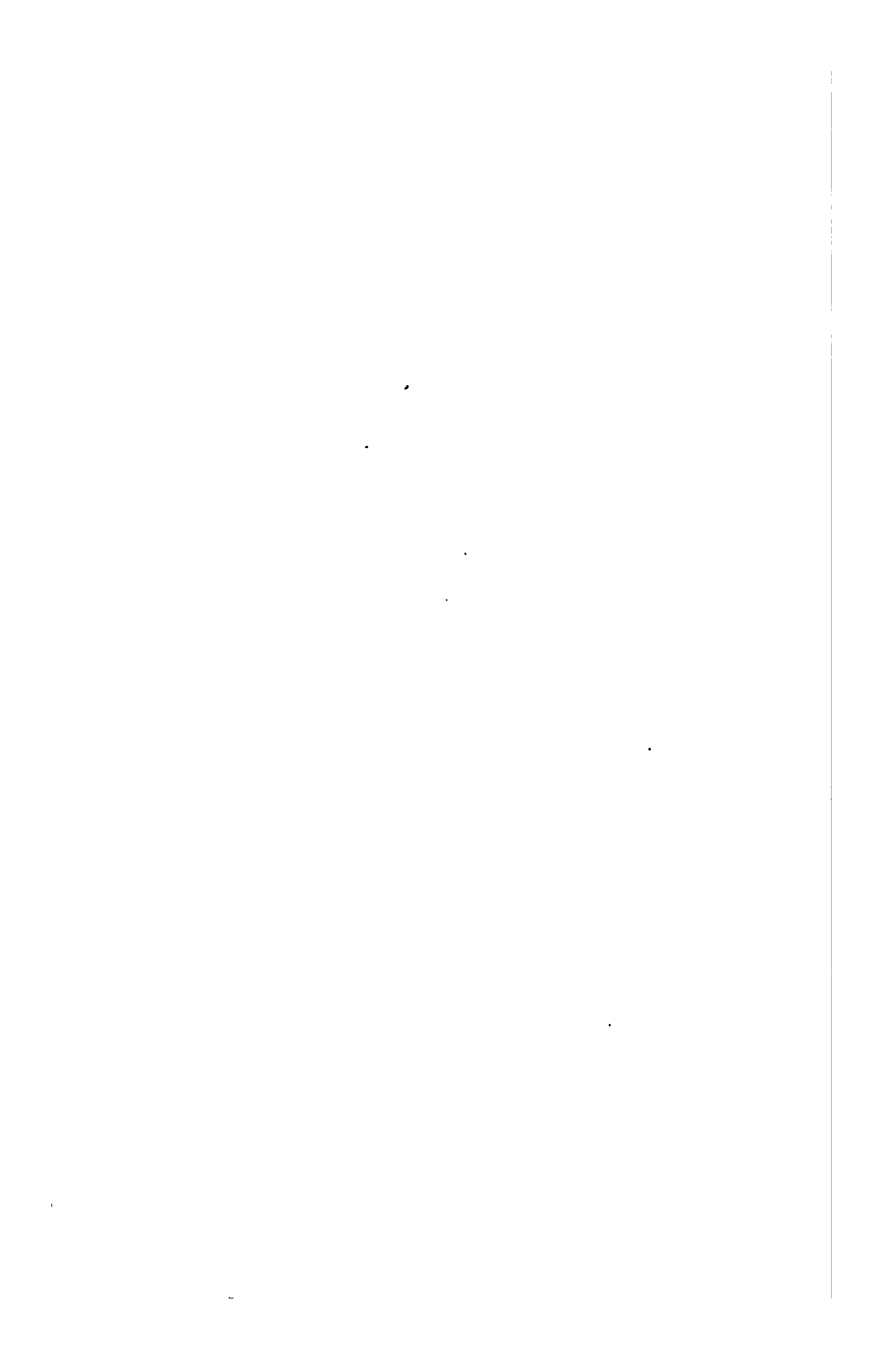
KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. IX. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.



XXII. SITZUNG VOM 6. NOVEMBER 1890.

Der Secretär legt eine von Herrn Josef Gängl v. Ehrenwerth, k. k. a. o. Prof. an der Bergakademie in Leoben, eingesendete Schrift vor, betitelt: „Ist die directe Darstellung von schmiedbarem Eisen aller Art, beziehungsweise die Darstellung von Roheisen mit Gasen möglich?“ Leoben, 1890.

Ferner legt derselbe das erschienene Heft VII (Juli) des 99. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Herr August Adler, Supplent an der k. k. Staats-Oberrealschule in Klagenfurt, übersendet eine Abhandlung: „Zur Theorie der Mascheronischen Constructionen“.

Der Secretär überreicht eine Abhandlung von Dr. W. Wirtinger in Wien, betitelt: „Über Functionen, welche gewissen Functionalgleichungen genügen“.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben von Dr. Justinian Ritter von Froschauer in Wien behufs Wahrung der Priorität vor, mit der Aufschrift: „Zur Frage der Immunität für Infectionskrankheiten“.

Das w. M. Herr Hofrath A. Winckler überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Über den Multiplicator der Differentialgleichungen erster Ordnung“. II.

Das w. M. Herr Prof. A. Lieben übergibt eine Arbeit des Herrn Dr. Rudolph Wegscheider in Wien: „Über Hemipinsäureäthyläther“.

Das w. M. Prof. V. v. Lang übergibt eine Mittheilung, welche gewisse Beziehungen betrifft, die von J. J. Thomson zwischen dem Dampfdruck und anderen physikalischen Grössen veröffentlicht wurden.

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

J. Gängl v. Ehrenwerth, „Ist die directe Darstellung von schmiedbarem Eisen aller Art, beziehungsweise die Darstellung von Roheisen mit Gasen möglich?" Leoben, 1890, 8°.

Über Hemipinsäureäthyläther

von

Dr. **Rud. Wegscheider.**

Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien.

Vor längerer Zeit habe ich einen sauren Hemipinsäureäthyläther beschrieben,[1] den ich durch Einwirkung von Alkohol auf Hemipinsäureanhydrid erhielt und als identisch mit dem von Anderson[2] durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Hemipinsäurelösung erhaltenen und angeblich bei 132·2° schmelzenden Ester erklärte, obwohl mein Präparat bei 141 bis 142° schmolz. Später haben E. Schmidt und K. Schilbach[3] den Körper ebenfalls aus Hemipinsäureanhydrid und Alkohol dargestellt und seinen Schmelzpunkt nach dem Trocknen über Schwefelsäure übereinstimmend mit meinen Angaben bei 142°, dagegen nach dem Schmelzen und Wiedererkalten zwischen 129 und 137°, nach längerem Trocknen bei 100° glatt bei 132·5°, also übereinstimmend mit dem Schmelzpunkt des Anderson'schen Körpers gefunden. Sie neigen sich der Ansicht zu, dass der aus Hemipinsäureanhydrid erhaltene Äther mit dem aus Hemipinsäure mit Chlorwasserstoff entstehenden isomer sei und sich beim Schmelzen oder längerem Erhitzen auf 100° in letzteren umlagere. Um die Frage nach der Identität der auf verschiedenen Wegen dargestellten Äther zur Erledigung zu bringen, habe ich folgende Versuche ausgeführt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, III, 369.
[2] Ann. Chem. Pharm., LXXXVI, 195.
[3] Archiv der Pharmacie, [3], XXV, 176.

Einwirkung von Chlorwasserstoff und Alkohol auf Hemipinsäure.

In die Lösung von krystallisirter Hemipinsäure (aus Narcotin) in der zehn- bis fünfzigfachen Menge absoluten Alkohols wurde unter Erwärmen Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, dann einige Stunden stehen gelassen und am Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand enthält neben etwas unveränderter Hemipinsäure den von mir beschriebenen sauren Hemipinsäureäthyläther und in geringer Menge den bisher unbekannten neutralen Hemipinsäureäthyläther. Die Trennung dieser drei Körper kann durch Umkrystallisiren aus Wasser geschehen. Besser aber ist es, den Rückstand mit sehr verdünnter Kalilauge und Äther aufzunehmen. Der neutrale Ester geht in den Äther, der saure und die Hemipinsäure in die Kalilauge. Beim Ansäuern derselben fällt der saure Äther grösstentheils heraus; der Rest desselben sammt der Hemipinsäure kann nach dem Filtriren durch Ausäthern gewonnen werden. Bewerkstelligt man die Trennung durch Wasser, so bleibt der neutrale Äther grösstentheils ungelöst; aus der ätherischen Lösung wird er durch Abdampfen gewonnen.

Die Reinigung des neutralen Hemipinsäureäthylesters lässt sich durch Auflösen in Alkohol und Fällung mit Wasser bewirken. Hiebei tritt gewöhnlich zuerst eine milchige Trübung ein, die sich rasch in feine Nadeln verwandelt. Diese erweichen bei 70° und schmelzen bei 72° C. Einmal geschmolzen bleibt der Körper im Capillarrohr auch bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit flüssig. Er siedet oberhalb 300° ohne erhebliche Zersetzung. In heissem Wasser ist er etwas löslich; die Lösung reagirt neutral. Beim Erkalten tritt sofort eine milchige Trübung ein, die dann in eine Ausscheidung feiner Nadeln übergeht. In Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Benzol ist er leicht löslich. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man ihn in messbaren Krystallen. Herr Dr. Rudolf Köchlin hatte die Güte, sie zu untersuchen und theilt darüber Folgendes mit:

„Die Krystalle sind asymmetrisch mit einer gewissen Annäherung an das monosymmetrische System. Die Elemente sind:

$$a:b:c = 1\cdot4170:1:1\cdot4009$$
$$\alpha = 89°10'11"$$
$$\beta = 101°53'54"$$
$$\gamma = 93°26'10"$$

Auftretende Formen sind:

$a = 100$	$d = \bar{1}01$	$p = \bar{2}21$
$c = 001$	$e = 021$	$r = 22\bar{1}$
	$f = 02\bar{1}$	

Einige Winkel sind:

$c\bar{a}$	cf	$\bar{a}f$	$p\bar{a}$
101°53'54"	110°44'5"	89°11'26"	60°50'43"

cp	fp
80°23'14"	46°55'42"."

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0·2059 *g* Substanz lieferten 0·1201 *g* Wasser und 0·4465 *g* Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_6$
C	59·14%	59·56%
H	6·50	6·40

Durch concentrirte wässerige Natronlauge wird der Ester schwer, durch alkoholische leicht in Hemipinsäure übergeführt. Durch vorsichtige Verseifung kann er, wie später berichtet werden wird, in den sauren Äther verwandelt werden.

Einwirkung von Alkohol auf Hemipinsäureanhydrid.

Hemipinsäure wurde 1¹/₄ Stunden im Ölbade auf 180° erhitzt, dann das entstandene Anhydrid mit überschüssigem absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde stark abdestillirt. Nach dem Erkalten krystallisirte saurer Hemipinsäureäthyläther heraus. Eine zweite Fraction wurde aus der Mutterlauge durch Fällung mit Wasser gewonnen; weitere Fractionen krystallisirten beim

Eindampfen des Filtrates heraus. Alle schmolzen über 140°, ausgenommen die sehr geringe letzte Fraction, welche sich zuerst als Öl ausschied und erst später in Nadeln erstarrte; diese schmolz bei 131—134°. Es entstand also so gut wie ausschliesslich der saure Äther.

erführung des neutralen Hemipinsäureäthyläthers in den sauren Äther.

1·3 *g* neutraler Äther wurden mit 100 *cm*³ alkoholischer uge, welche 0·298 *g* KHO enthielt (nach der Gleichung

$$C_{10}H_8O_6(C_2H_5)_2 + KHO = C_{10}H_8O_6(C_2H_5)K + C_2H_5OH$$

0·223 *g* erforderlich), 1½ Stunden am Rückflusskühler ht, über Nacht stehen gelassen und die nur noch ganz ach alkalisch reagirende Flüssigkeit am Wasserbade zur ne verdampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufge- [illegible] i Spuren von neutralem Äther ungelöst blieben, [illegible] Filtriren mit Salzsäure gefällt. Dabei fielen 1·15 *g* [illegible] emipinsäureäthyläther heraus. Aus der Mutterlauge konnte noch eine kleine Menge eines Gemisches desselben Äthers mit Hemipinsäure gewonnen werden.

Verhalten des sauren Hemipinsäureäthyläthers.

Die nach den vorstehenden Methoden erhaltenen sauren Äther erwiesen sich als identisch. Zur Reinigung dienten das Umkrystallisiren aus Wasser, das Ausfällen aus der Lösung in verdünnter Kalilauge durch Salzsäure und besonders das Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser. Aus Wasser erhält man ihn bisweilen in bis 3 *cm* langen, flachen, glänzenden Nadeln. Aus Alkohol, worin er sich unter erheblicher Abkühlung löst, fällt er bei Zusatz von viel Wasser in feinen weichen Nadeln; setzt man aber nur so viel Wasser zu, dass die Krystallisation eben beginnt, so erhält man ihn in Blättchen oder Schüppchen, die sich unter dem Mikroskop als flache Prismen erweisen, oder in flachen spröden Nadeln, aus warmer alkoholischer Lösung

auch in wohlausgebildeten Krystallen. Aus der Lösung in Kalilauge scheidet ihn Salzsäure entweder sofort in feinen Nadeln aus, oder es entsteht zuerst eine milchige Trübung, die sich unter Bildung flacher Nadeln klärt.

Bei der Reinigung ist zu beachten, dass der Körper sehr leicht zum kleinen Theile verseift wird. Lässt man die Lösung des reinen Äthers in verdünnter Kalilauge einige Zeit stehen, oder kocht man ihn bloss mit Wasser zwei Stunden in einem Glasgefäss, so lässt sich aus den letzten Mutterlaugen etwas Hemipinsäure isoliren. Daraus erklärt es sich, dass bei der Reinigung der Schmelzpunkt bisweilen sinkt, statt zu steigen. Auch der von mir früher beschriebene[1] Äther war in Folge dieses Umstandes nicht ganz rein.

Der reine saure Äther von allen drei Darstellungsmethoden gibt in wässeriger Lösung mit sehr verdünntem Eisenchlorid keine Fällung oder Gelbfärbung; der bei unreinen Proben auftretende Niederschlag rührt jedenfalls von Spuren von Hemipinsäure her. Er schmilzt bei 148° C. Beim Erkalten im Capillarröhrchen bleibt er noch bei erheblich unter seinem Schmelzpunkt liegenden Temperaturen flüssig; wenn er dann wieder erstarrt ist, zeigt er tieferliegende, bis 125° herabgehende, übrigens unscharfe Schmelzpunkte. Beim längeren Erhitzen auf höhere Temperaturen geht er, wie die beiden sauren Methyläther der Hemipinsäure, in Hemipinsäureanhydrid über. Die Beobachtung von Schmidt und Schilbach, dass er nach längerem Trocknen bei 100° glatt bei 132·5° schmelze, habe ich nicht bestätigen können. Selbst nach dreissigstündigem Verweilen im Wassertrockenschranke blieb der Schmelzpunkt der reinen Substanz, gleichgiltig ob sie aus Anhydrid oder mit Chlorwasserstoff dargestellt war, unverändert. Ob bei der Schmelztemperatur eine Umlagerung in einen chemisch oder physikalisch isomeren Körper eintritt, oder ob die Änderung des Schmelzpunktes auf einer spurenweisen Bildung von Hemipinsäureanhydrid beruht, beabsichtige ich noch zu untersuchen.

Die Zusammensetzung des reinen Äthers habe ich neuerdings durch eine Verbrennung geprüft.

---

[1] L. c.

0·2381 *g* bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·1190 *g* Wasser und 0·4930 *g* Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6$
C	56·47%	56·69%
H	5·57	5·52

Die Substanz kann nicht nur mit 1½ Molekülen Wasser krystallisiren, wie früher von Anderson, mir und Schmidt und Schilbach angegeben worden ist, sondern auch mit 1 Moleküle und wasserfrei. Von welchen Umständen der Wassergehalt beeinflusst wird, habe ich nicht ermitteln können. Sowohl beim Umkrystallisiren aus Wasser, Weingeist oder Äther, als auch bei der Fällung aus alkoholischer oder alkalischer Lösung habe ich den Körper bald wasserfrei, bald mit 1 Molekül Wasser erhalten. Ebensowenig hat sich ein Zusammenhang mit dem Aussehen der Krystallisationen ergeben. Von 41 Wasserbestimmungen, die ich ausgeführt habe, haben

10	Bestimmungen	0 —0·5% Wasser
2		0·5—1·0
3		1·0—6·0
1		6·0—6·4
11		6·4—6·9
12		6·9—7·4
1		7·90
und 1		8·67

ergeben. Für $C_{12}H_{14}O_6+H_2O$ berechnen sich 6·62%, für $C_{12}H_{14}O_6+1\frac{1}{2}H_2O$ 9·61%. Dass die Proben mit 1 Molekül Wasser etwa Gemische von krystallwasserfreier Substanz und solcher mit 1½ Molekülen sind, ist wegen der grossen Zahl der hierauf stimmenden Analysen unwahrscheinlich. Die beiden wasserreichsten Proben waren aus kalter alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt.

Durch die vorstehenden Beobachtungen sind die Unterschiede bezüglich der Eisenreaction und des Krystallwassergehaltes, welche zwischen der β-Hemipinmethylestersäure und

dem in analoger Weise dargestellten sauren Athylester zu bestehen schienen,[1] beseitigt. Dem letzteren kommt daher wahrscheinlich die Formel:

$$C_6H_2 \begin{cases} COOC_2H_5 & (1) \\ COOH & (2) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$$

zu.

[1] Monatshefte für Chemie, III, 366.

XXIII. SITZUNG VOM 13. NOVEMBER 1890.

Der Secretär legt den erschienenen Bericht der prähistorischen Commission der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Bd. I, Nr. 2, vor.

Ferner legt der Secretär im Namen des Verfassers die erste Lieferung des Werkes: „Ausführliches Handbuch der Photographie," von Dr. J. M. Eder, Director der k. k. Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, vor.

Der Secretär bringt weiters ein Dankschreiben des Herrn Dr. Th. Pintner in Wien der Classe zur Kenntniss, für die demselben gewährte Reisesubvention zur Vornahme von morphologischen Untersuchungen an der Cestodenfamilie *Tetrarhynchus* in italienischen Häfen.

Herr Prof. A. Adamkiewicz an der k. k. Universität in Krakau übersendet eine Abhandlung: „Über das Wesen des Hirndrucks und die Principien der Behandlung der sogenannten Hirndrucksymptome" als vorläufigen Schlussartikel seiner beiden in den Schriften der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften erschienenen Abhandlungen über denselben Gegenstand.

Herr Dr. Eduard Mahler in Wien übersendet eine Notiz, betreffend ein Schreiben von Prof. Brugsch aus Berlin (dat. 8. November 1890).

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben von Dr. Justinian Ritter v. Froschauer in Wien behufs Wahrung der

Priorität vor, mit der Aufschrift: „Über auf chemischem Wege dargestellte krystalloide Substanzen, welche das Individuum für eine Infectionskrankheit immun machen“.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine von Herrn Regierungsrath Prof. Fr. Mertens in Graz ausgeführte Notiz: „Über einen Satz der höheren Algebra“.

Herr Dr. Richard Rit. v. Wettstein, Privatdocent an der Wiener Universität, überreicht eine vorläufige Mittheilung, unter dem Titel: „Über die fossile Flora der Höttinger Breccie“.

XXIV. SITZUNG VOM 20. NOVEMBER 1890.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft VI—VII (Juni—Juli) des 99. Bandes, Abtheilung I. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Rollett in Graz übersendet für die Denkschriften eine Abhandlung unter dem Titel: „Untersuchungen über die Contraction und Doppelbrechung der quergestreiften Muskelfasern".

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Rollett in Graz übersendet ferner eine Abhandlung des Assistenten am physiologischen Institute der Grazer Universität Herrn Dr. O. Zoth: „Versuche über die beugende Structur der quergestreiften Muskelfasern".

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet folgende Notiz: „Weitere Beobachtungen über die Giftigkeit der bösartigen Geschwülste (Krebse)."

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität von den Herren Richard und Robert Knoller in Wien vor, mit der Aufschrift: „Verfahren zur Herstellung von Constructionen aus Cement und Eisen."

Der Secretär Herr Prof. E. Suess spricht über den Kalkglimmerschiefer der Tauern.

Das w. M. Herr Director E. Weiss berichtet über den ziemlich hellen teleskopischen Kometen, den Dr. Zona in Palermo am 15. d. M. im Sternbilde des Fuhrmannes aufgefunden hat.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. X. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XXV. SITZUNG VOM 4. DECEMBER 1890.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft VII (Juli) des 99. Bandes Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. Dr. Rich. Maly in Prag übersendet eine Abhandlung des Med. et Phil. Dr. F. Schardinger, k. u. k. Regimentsarzt, aus dem bacteriologischen Laboratorium des k. u. k. Militär-Sanitätscomités in Wien. Dieselbe hat den Titel: „Über eine neue optisch active Modification der Milchsäure, durch bacterielle Spaltung des Rohrzuckers erhalten".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlung vor:

1. „Elektrische Beobachtungen auf dem hohen Sonnblick (3100 *m* über dem Meere)", von J. Elster und H. Geitel in Wolfenbüttel.

Ferner legt der Secretär vor:

2. „Über die Entstehung organischer Cylindergebilde", von Prof. Karl Fuchs in Pressburg.
3. „Über die Abhängigkeit des specifischen Volumens gesättigter Dämpfe von den specifischen Volumen der zugehörigen Flüssigkeiten und der Temperatur", von Dr. Gustav Jäger in Wien.

Herr Dr. Hans Reusch, Director der geologischen Landesaufnahme in Kristiania, übersendet eine Mittheilung: „Über sehr alte Gletscherbildungen".

Der Secretär legt drei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

1. Von Herrn cand. phil. Victor Grunberg in Wien mit der Aufschrift: „Ein meteorologisches Problem".

2. Von Herrn Max v. Groller-Mildensee, k. und k. Oberstlieutenant in Wien, ohne Inhaltsangabe.
3. Von Herrn stud. phil. F. Wilhelm in Wien mit dem Titel: „Ein physikalisches Problem".

Das w. M. Herr Hofrath J. Hann überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung unter dem Titel: „Die Veränderlichkeit der Temperatur in Österreich."

Das w. M. Herr Prof. Lieben überreicht eine Abhandlung des Herrn Prof. Aug. Freund aus Lemberg, betitelt: „Zur Kenntniss des Vogelbeersaftes und der Bildung der Sorbose, 1. Mittheilung".

Herr Dr. C. Grobben, Professor an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Die Antennendrüse von Lucifer Reynaudii M. Edw.".

Herr Dr. Richard Ritter v. Wettstein, Privatdocent an der Wiener Universität, überreichte eine Abhandlung, betitelt: „Die Omorika-Fichte, *Picea Omorica*. Eine monographische Studie".

Über eine neue optisch active Modification der Milchsäure, durch bacterielle Spaltung des Rohrzuckers erhalten

von

Dr. phil. et univ. med. **Franz Schardinger,**

k. und k. Regimentsarzt in Wien.

Aus dem bacteriologischen Laboratorium des k. und k. Militärsanitätscomités.

Nach der Hypothese von Le Bel und van 't Hoff ist die optische Activität der Kohlenstoffverbindungen bedingt durch das Vorhandensein von asymmetrischen Kohlenstoffatomen, d. h. von solchen, die mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden sind; asymmetrisch constituirte inactive Verbindungen sind in zwei entgegengesetzt active spaltbar.

Durch Krystallisation von Salzen bei bestimmter Temperatur, der Umwandlungstemperatur, ist diese Spaltung mehrfach gelungen.

Durch das Studium biologisch-chemischer Eigenschaften gewisser Pilze lernte man Kräfte kennen, deren reactive Schärfe den feinsten Reagentien gleichkommt. Bietet man Spaltspitzen in geeigneten Nährlösungen Weinsäure oder Mandelsäure als Zerlegungsmaterial, so wird nach Pasteur und Lewkowitsch die rechtsdrehende Modification zerstört, während die linksdrehende zurückbleibt. Für Penicillium glaucum fand Lewkowitsch, dass bei Mandelsäure der linksdrehende Theil zerstört wird, während der rechtsdrehende zurückbleibt.

Derselbe Forscher fand auch auf diesem Wege, dass die inactive Mandelsäure aus zwei activen zusammengesetzt ist. Der

gleiche Pilz macht nach ihm Glycerinsäure linksdrehend, Äthylidenmilchsäure rechtsdrehend (Berl. Ber., XV, XVI). Für eine Reihe anderer Stoffe sind ähnliche Verhältnisse gefunden worden. Der Theorie nach müsste die Äthylidenmilchsäure in zwei active Componenten spaltbar sein, da sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält.

Die rechtsdrehende Modification wurde in der That mehrfach als Product pilzlicher Lebensthätigkeit nachgewiesen, so ausser von Lewkowitsch von Prof. Maly (Berl. Ber., Bd. VII) und in neuerer Zeit von Nencki und Sieber (Monatshefte f. Chem., Bd. X); die gelegentlich der Untersuchung über Rauschbrand einen anaëroben Micrococcus fanden, der aus Traubenzucker Paramilchsäure bildet.

I. Bacteriologischer Theil.

In einer ungarischen Militärstation waren im Laufe kurzer Zeit mehrere Pferde an Milzbrand eingegangen. Das k. und k. Reichskriegsministerium ordnete, um die eventuelle Eingangspforte des Virus sicherzustellen, auch die bacteriologische Untersuchung des Wassers an. Da der Vorstand des Laboratoriums zu der Zeit beurlaubt war, wurde ich mit der Durchführung dieser Untersuchung betraut.

Das Wasser aus zehn zu prüfenden Brunnen wurde sowohl nach der Methode von Koch, als nach der im hiesigen Institute vom Vorstande, Herrn Regimentsarzte Dr. H. Kowalski, geübten Untersuchungsweise in „Plattenkölbchen“ verarbeitet. Die als die Erreger des Milzbrandes nachgewiesenen Bacillen fanden sich in keinem der Wässer.

Wohl aber fand ich, namentlich im Wasser eines Brunnens, einen Spaltpilz, dessen lebhafte Gährthätigkeit auf kohlehydrathältigen Nährböden zu weiterem Studium seiner biologischen Wirksamkeit aufforderte, da als dessen Hauptproduct in rohrzuckerhältiger Flüssigkeit eine Milchsäure constatirt wurde, die das polarisirte Licht nach links dreht, ein Befund, der umso interessanter ist, als bis jetzt, soweit ich aus der mir zugängigen Literatur ersehe, diese zweite theoretisch mögliche Form von activer Milchsäure noch niemals beobachtet worden ist. Ohne

weitere Schlüsse daran zu knüpfen, verweise ich ferner auf die von Nencki und Sieber, wie erwähnt, constatirte Symbiose eines Rechtsmilchsäure bildenden Micrococcus bei Rauschbrand; weiter dass bei verschiedenen Krankheiten Milchsäure im Harn nachgewiesen wurde. Grund genug, um der Lebensthätigkeit des gefundenen Spaltpilzes erhöhte Aufmerksamkeit zu widmen.

Der Spaltpilz stellt ein Kurzstäbchen dar von ungefähr derselben Grösse wie der Bacillus acidi lactici von Hueppe. Die Grössenverhältnisse differiren nicht unbeträchtlich je nach den Wachsthumsbedingungen; am kräftigsten entwickelte Formen findet man in Nährlösungen, in denen er Gährthätigkeit ausüben kann. Meist sind zwei Individuen vereint, jedoch wächst der Pilz auch zu langen Fäden aus, die sich namentlich in älteren Bouillonculturen finden. Diese Fäden sind wellig gebogen, ihr Inhalt gleichmässig lichtbrechend, hie und da enthalten sie in ihrem Inneren stärker lichtbrechende Körnchen, über deren Bedeutung ich jedoch nichts aussagen kann. Eine Gliederung der Fäden wurde im ungefärbten Präparate nicht beobachtet. Die Kurzstäbchen sind an den Enden mehr eckig, wie plattgedrückt. Beide Formen umgibt ein lichter, nicht färbbarer Hof, der je nach dem Culturboden verschieden stark ausgebildet ist.

Die Beobachtung des Wachsthums im „hängenden Tropfen“ ergab das Auswachsen einzelner unbeweglicher Individuen zu zweien, die meist vereint blieben, das Auftreten der erwähnten Fäden und die Bildung der Körnchen in diesen.

Die Art der Bildung von Dauerformen konnte ich derzeit nicht constatiren. In bis zu sechs Monate alten Culturen fanden sich wohl Formen, deren Inhalt stark lichtbrechend war, neben allem Anscheine nach normalen vegetativen Formen auch geblähte wetzsteinförmige Gebilde. Dass diese Culturen noch übertragungsfähig waren, konnte durch Überimpfung constatirt werden. Diese von der Norm abweichenden Gebilde färben sich schlecht, in ihnen beobachtete ich meist central ungefärbte ovale Körperchen; isolirte Sporenfärbung gelang nicht.

Ob der fragliche Spaltpilz zu den Bacillen oder den Bacterien in sens. strict. Hueppe's zu zählen ist, muss ich unentschieden lassen; der Einfachheit halber wäre vielleicht vorderhand die Bezeichnung als Bacillus acidi laevolactici angezeigt.

Sein Färbungsvermögen ist den gebräuchlichen Anilinfarbstoffen gegenüber ziemlich gleich; am schnellsten färbt er sich mit Carbolfuchsin nach Ziehl. Pathogene Eigenschaften scheint er nicht zu besitzen, wenigstens vertrugen Hausmäuse (4), Meerschweinchen (3), Kaninchen (1) subcutane Einverleibung ohne die mindeste Störung.

Die Temperaturgrenzen, innerhalb deren er gedeiht, sind ziemlich weite; unter 10° findet noch Wachsthum statt, über 40° hört dasselbe bald auf. Gut gedeiht er bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, seine specifische Gährthätigkeit übt er am besten bei 36° aus.

Die Colonien auf Koch'schen Platten sehen macroskopisch folgendermassen aus: Nach 48 Stunden sind die in der Tiefe wachsenden spindelförmig, gelblichweiss, meist mit einer Gasblase zusammenhängend (rohrzuckerhältige Gelatine), die oberflächlich gelegenen überragen $^1/_2$—1 *mm* diese als milchweisse Tröpfchen, an ihrer Basis zeigt sich ein schleimiger Hof; es hat den Anschein, als wenn kleinste Porzellanstückchen mit Gummilösung der Oberfläche aufgeklebt wären. Dieses über die Oberfläche-Wachsen tritt noch deutlicher hervor in Plattenkölbchen, die aus der Tiefe emporwachsenden Colonien überragen theilweise bogenförmig als weisser wurstähnlicher Strang die Oberfläche. Im weiteren Verlaufe nimmt der schleimige Hof zu und umhüllt ganz das milchweisse Centrum.

Eine vier Tage alte Colonie zeigt von oben gesehen einen dunklen Kern, um ihn einen centralen und peripheren Hof, der letztere milchglasähnlich. Der Rand ist durchsichtig, leicht gekerbt, an einer Stelle meist bis zum Centrum eingezogen, zeigt im durchgehenden Lichte lebhaftes Farbenspiel.

Bei schwacher Vergrösserung zeigen die oberflächlichen Colonien feingranulirten Inhalt, sie sehen am Rande wie chagrinirt aus, central sind sie, wie die in der Tiefe undurchsichtig, der Rand dieser ist fein gestrichelt.

Der Spaltpilz gedeiht auf allen gebräuchlichen Nährböden schon bei Zimmertemperatur, seine Wachsthumsenergie ist namentlich gross auf zuckerhältigen; schon nach 5—6 Stunden lässt sich deutlich eine Ausbreitung der überimpften Colonien wahrnehmen.

Gelatinstichcultur (Fleischwasser-Pepton-Gelatine mit 6% Rohrzucker). Zuerst erfolgt entlang dem Impfstiche gleichförmig körniges Wachsthum, dann nimmt dasselbe an der Oberfläche überhand, wo sich eine schleimig weisse „Nagelcultur“ bildet, die von feinen Gasbläschen durchsetzt ist. Schon nach 8—12 Stunden zeigen sich in der Tiefe vom Stiche ausgehend Gasblasen, die sich allmälig vergrössern, und in welche die Cultur hineinwächst.

Nach 2—3 Wochen documentirt sich hauptsächlich im Bereiche des Impfstiches eine rothbraune Verfärbung der Gelatine; eine Verflüssigung trat auch in sechs Monate alten Culturen nicht ein.

In derselben Gelatine ohne Zucker geht das Wachsthum langsamer vor sich, im Impfstiche körnig, auf der Oberfläche scheibenförmig in concentrischen Kreisen als weisser, glänzender Belag. Gasblasen treten erst nach 6—7 Tagen in sehr spärlicher Zahl auf. Nach 14 Tagen beginnt vom Rande aus Austrocknung, dieser wird trocken weiss, aufgeworfen.

In der ersteren Gelatine bleibt die schleimig weisse Nagelcultur monatelang, wenn sie auch mehr verflacht.

Gelatinestrichcultur. Die Gebilde breiten sich gleichmässig längs des Impfstriches aus als milchweisser, porzellanähnlicher Belag, dabei zeigt die Cultur, namentlich bei künstlicher Beleuchtung, im schief auffallenden Lichte ein prächtiges Farbenspiel; sie erstrahlt in allen Farben des Spectrums, auch noch nach längerer Zeit, wo sie schon makroskopisch beträchtlich an Dicke zugenommen hat. Nach circa drei Wochen sinkt die Cultur zu Boden als weisse, schleimige Masse. Nach einem Monate und darüber erscheint die Gelatine im auffallenden Lichte grünlich, im durchgehenden rothbraun verfärbt. Unterhalb des Impfstriches ist sie von einzelnen kleinen Gasblasen durchsetzt.

Auf Fleischwasser-Pepton-Agar und Kalbsserum erfolgt bei gewöhnlicher und Brüttemperatur lebhaftes Wachsthum ohne besonders bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten.

In Kartoffeleprouvetten (nach Roux) beschränkt sich das Wachsthum anfangs hauptsächlich auf den Impfstrich, den es bis zu 2 *mm* überragt; später wird das ganze Kartoffelstück überwuchert, die Wucherung erreicht das Glas und erstreckt sich in

den unteren verjüngten, mit Wasser gefüllten Theil, dabei ist sie von reichlichen Gasblasen durchsetzt. Farbenänderung der Kartoffel tritt nicht ein; die Cultur ist gelblichweiss. Beim Öffnen der Röhre macht sich ein nicht unangenehmer Geruch geltend, wie nach vergohrenen Trebern. Im Brütofen trocknet die Wucherung trotz vorhandener Feuchtigkeit bald ein.

In alkalischer-zuckerhältiger Bouillon erfolgt schon sechs Stunden nach der Übertragung diffuse Trübung sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie bei 37°. Nach 1—2 Tagen schäumt die Flüssigkeit lebhaft beim Schütteln.

Nach 2—3 Wochen klärt sich die Flüssigkeit, am Boden sammelt sich in weisslichen Flocken die bacilläre Wucherung. Die Reaction wird nach kurzer Zeit sauer, der Geruch ist ähnlich wie bei den Kartoffelculturen.

Eine Thatsache möchte ich hier erwähnen, die mir im Verlaufe der Arbeit öfters untergekommen. Manche der bei Zimmertemperatur (namentlich im Frühjahre und im Herbste) angelegten Bouillonculturen wurden nach kurzer Zeit, 8—12 Stunden, dicklich, schwer beweglich, Gasbildung trat später als gewöhnlich auf, das Wachsthum erfolgte mehr oberflächlich als schleimig-weisse Zooglaea, die nach längerer Zeit die ganze Bouillon durchsetzte.

Der zunächst liegende Gedanke einer Verunreinigung wurde hinfällig, da ich auf Plattenculturen nur eine Art von Organismen constatiren konnte; allerdings weicht das Wachsthum merklich ab von dem früher Geschilderten, jedoch konnte ich durch Übertragung einer solchen Colonie in frisches zuckerhältiges Nährmaterial die gleichen Erscheinungen beobachten, wie früher, lebhafte Gährung, Nichtschleimigwerden von Bouillon, während manchmal unter denselben Verhältnissen dies ausblieb, die Bouillon bald schleimig wurde, in Gelatinstichculturen die Gährthätigkeit erst nach 5—6 Tagen auftrat. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Abschwächung der specifischen Thätigkeit des Spaltpilzes, wie sie ja mehrfach beobachtet wurde. Wurde eine solche „schleimige" Bouilloncultur in einen wie im Folgenden geschilderten Gährkolben übertragen, so war bei Zimmertemperatur nach längstens 12 Stunden der Inhalt „schleimig". Gasbildung war erheblich geringer, aber $CaCO_3$ löste sich allmälig, und

das Hauptproduct blieb dasselbe, wenn auch in verringerter Quantität.

Weitere Mittheilung behalte ich mir vor.

Sterile Milch wird bald zur Gerinnung gebracht, dabei scheidet sich das Caseïn in klumpigen, von Gasblasen durchsetzten Massen ab, das darüber stehende Serum ist gelbgrünlich.

Übergiesst man eine Agarstichcultur mit eben noch flüssiger Gelatine, so erfolgt trotzdem Wachsthum, und der Gelatinpfropf wird durch das nachdrängende Gas höher und höher hinaufgedrückt. Davon, dass der Bacillus auch bei Luftabschluss zu gedeihen vermag, überzeugte ich mich nach der Methode von Prof. M. Gruber. In den ausgepumpten und zugeschmolzenen Röhrchen traten in der Rollplatte schon nach 16 Stunden deutlich constatirbare Colonien auf.

Der Bacillus ist also facultativ anaërob.

II. Chemisch-biologischer Theil.

Rohr-, Trauben- und Milchzucker, sowie Glycerin werden von dem Bacillus zersetzt. Nachstehend das Ergebniss der Vergährung von Rohrzuckerlösungen.

Um jede weitere organische Substanz auszuschliessen, setzte ich eine Nährlösung zusammen, die ausser dem zu vergährenden Theile nur anorganische Salze enthielt. Folgende Zusammensetzung nach Fitz's Angabe (Berl. Ber. 1882, S. 867) erwies sich als vortheilhaft: Im Liter destillirten Wassers 30 *g* Rohrzucker, 10 *g* Salmiak, 1·00 *g* Na_2HPO_4, 0·20 *g* $MgSO_4 + 7KO$, 15—20 *g* $CaCO_3$. Reaction alkalisch. Die mit dem Gemisch beschickten Kolben wurden an drei aufeinanderfolgenden Tagen durch je eine Stunde in strömendem Wasserdampfe sterilisirt, dann noch durch 2—3 Tage bezüglich ihres Sterilbleibens beobachtet. Um Wiederholungen zu vermeiden sei erwähnt, dass bei allen Arbeiten genau nach den Regeln der bacteriologischen Technik vorgegangen wurde; ebenso wurden nach Beendigung des Versuches Platten gegossen, um die Reinheit der Cultur zu prüfen.

Verwendet wurden Kolben mit 2 *l* Inhalt, die durch 12 bis 14 Tage im Thermostaten bei 36°, dem Gähroptimum, gehalten wurden. Geimpft wurden die Kolben mit einer 3 Tage alten

Bouilloncultur (10 cm^3). Meist nach 24—36 Stunden konnte Gasentwicklung beobachtet werden, die am vierten bis fünften Tage ihr Maximum erreichte, um nach weiteren 7—8 Tagen allmählig zu schwinden. Öfteres Mischen des Kolbeninhaltes war von wesentlicher Bedeutung für den Fortgang der Gährung.

Nach vollendeter Gährung schwamm das Calciumcarbonat, soweit es nicht in Lösung gegangen war, als lockere Decke auf der Oberfläche des diffus getrübten Kolbeninhaltes, reichlich durchsetzt von bacillären Wucherungen. Um mich über die gebildeten Gase zu orientiren, fing ich dieselben bei separat zu diesem Behufe angestellten Versuchen nach Pasteur's Vorgang (erwähnt von Hueppe in „Mittheilungen aus dem Berliner Gesundheitsamte, Bd. II) auf, wobei die obige Nährlösung ohne Kalkzusatz verwendet wurde. Hiebei wurde immer ein von Kalilauge absorbirbares Gas beobachtet, das aus Kalkwasser kohlensauren Kalk fällte, also Kohlensäure war, sowie ein farb- und geruchloses, mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas (Wasserstoff oder Sumpfgas), das nicht näher analysirt wurde.

Nach 14 Tagen wurden die früher erwähnten Kolben aus dem Thermostaten genommen und über freiem Feuer erhitzt. Die Reaction des Kolbeninhaltes war vor dem Erhitzen immer stark sauer. Bei der Destillation ging constant zuerst eine geringe Menge kleiner, leicht beweglicher Tröpfchen über, die weiter gereinigt sich als Äthylalkohol erwiesen. (Jodoformreaction mit Ammoniak, Geruch nach Essigäther beim Erhitzen mit Natriumacetat und concentrirter Schwefelsäure.)

Der Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade eingeengt und zur Krystallisation gebracht. Es krystallisirte ein Kalksalz in kleinen, zu Drusen verwachsenen Wärzchen, von dem ich aus 60 *g* Rohrzucker durchschnittlich 50 *g* erhielt.

Das Kalksalz wurde gesammelt, ausgepresst, neuerdings in Wasser gelöst und die trübe, gelb bis gelbbräunliche Lösung in der Wärme mit einer entsprechenden Menge von Oxalsäure versetzt. Der gefällte oxalsaure Kalk reisst allen bacillären Detritus vollständig zu Boden, so dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollkommen klar ist; sie wurde behufs Überführung in das Zinksalz mit Zinkcarbonat im Überschusse gekocht, filtrirt und zur Krystallisation gebracht.

Bei raschem Eindampfen bilden sich auf der Oberfläche Krystalldrusen, wie sie Prof. K. B. Hofmann in seinem Lehrbuche der Zoochemie, S. 96, als paramilchsaures Zink abbildet. Wurde die Lösung nun zur Krystallisation hingestellt, so sammelt sich am Boden weiteres Zinksalz als weisses Krystallmehl an, das unter dem Mikroskope in Form isolirter, prismatischer Krystalle erscheint. Es wurde mehrmals aus warmem Wasser umkrystallisirt, am Filter gesammelt und gewaschen, bis das Waschwasser sich chlorfrei erwies.

Das Aussehen des Zinksalzes, seine Löslichkeit in Wasser, sein Verhalten gegen Alkohol stimmte vollkommen zu paramilchsaurem Zink, ebenso die Analyse, welche ergab:

	$(C_3H_5O_3)_2Zn+2H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
$2H_2O$....	12·90%	12·95	12·62	—
Zn	26·75	27·02	27·15	26·62.[1]

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Zinksalz in heissem Wasser gelöst und die heisse Lösung mit Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Fällung des Zinks behandelt. Das Filtrat vom Schwefelzink wurde auf dem Wasserbade bei circa 60° eingeengt.

Bei höheren Temperaturen verliert man viel Säure wegen ihrer Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen. Die zurückbleibende freie Säure, eine dickliche Flüssigkeit, wurde mit Äther versetzt — es scheiden sich dabei Schwefel und etwas unzerlegtes Zinksalz ab — filtrirt und mit wenig Wasser über Schwefelsäure in luftverdünnten Raum gebracht, bis der Geruch nach Äther verschwunden war. Es hinterbleibt eine hellgelbe, schwer bewegliche, sauer reagirende Flüssigkeit, die in Alkohol, Äther und Wasser löslich ist.

Silbersalz. Aus der freien Säure und kohlensaurem Silber wurde in der Kälte das Silbersalz dargestellt. Die Umsetzung erfolgt im luftverdünnten Raume schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam; in der Wärme tritt rasch Zersetzung

[1] Bei III. wurde die Einäscherung des Salzes im Platintiegel vorgenommen.

unter „Spiegelbildung" ein. Das Silbersalz krystallisirt aus schwach saurer Lösung in bis zu 4 *cm* langen farblosen Säulen: es ist in Wasser leicht löslich und wird im diffusen Tageslicht bald gelb gefärbt.

Die Analyse des Salzes ergab:

	$C_2H_5O_3 . Ag + ^1/_2 H_2O$	Gefunden	
H_2O	4·37%	4·65	—
Ag	54·82	54·86	54·47
C	18 27	18·18	—
H.........	2·54	2·04	—

Das Kalksalz wurde aus der freien Säure durch Sättigen mit kohlensaurem Kalk in der Wärme erhalten; es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in grossen, glänzend weissen Warzen, die aus concentrisch gruppirten feinen Nadeln bestehen. Beim Trocknen an der Luft verwittert es bald; der dichteste Theil der Warzen trocknet zu einer durchscheinenden, dem arabischen Gummi ähnlichen Masse ein, die beim Auflösen in Wasser bläulichen, seidenglänzenden Schimmer annimmt.

	$(C_3H_5O_3)_2 Ca + 4^1/_2 HO$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	27·09%	26·73	—
Ca........	18·35	18·31	18·39.

Wird eine kalt gesättigte Lösung des Kalksalzes mit einem gleichen Volum absoluten Alkohols versetzt, so gesteht bald die ganze Lösung zu einer krystallinischen Masse, die unter dem Mikroskop sich als aus feinsten verfilzten Nadeln bestehend erweist; namentlich fallen haarzopfähnliche Geflechte auf. Gährungsmilchsaurer Kalk, ähnlich behandelt, zeigt unter dem Mikroskope hauptsächlich die von Funke angegebenen Formen „zweier gegen einander gekehrter Besen ohne Stiel".

Entsprechend der Zusammensetzung der Salze, ihrem Krystallwassergehalt und Verhalten gegenüber Lösungsmitteln, handelte es sich bei meiner Säure zweifellos um eine Modification der Milchsäure, und zwar glaubte ich Anfangs „Paramilchsäure"

vorliegend zu haben, bis mich das Verhalten der Säure, sowie ihrer Salze gegen polarisirtes Licht eines Anderen belehrte. Die Säure dreht nämlich die Polarisationsebene nicht nach rechts, wie Paramilchsäure, sondern nach links; ebenso umgekehrt wie bei Paramilchsäure drehen die in Wasser gelösten Salze nach rechts.

Das optische Drehungsvermögen der Säure. Die Drehung wurde mittelst eines Soleil-Ventzke'schen Apparates bestimmt, dessen Angaben mit jenen des Wild'schen Polaristrobometers verglichen waren; ein Theilstrich am Soleil entsprach 0·35°. Vor jeder Bestimmung wurde der Nullpunkt auf Farbengleichheit eingestellt; als Farbe wählte ich helles Rosaroth. Die die Lösungen aufnehmende Glasröhre hatte eine Länge von 2 *dm*.

Bei Bestimmung des „specifischen Drehungsvermögens" hielt ich mich an die Angaben von Wislicenus (Annal. d. Ch. u. Ph., Bd. 167, S. 323 et sequ.), auf dessen Originalarbeit ich verweisen muss, um nicht zu weitläufig zu werden.

Die wie früher erwähnt dargestellte Säure drehte das polarisirte Licht nach links; als ich nach längerem Stehen derselben über Schwefelsäure die Drehung wiederholte, drehte sie zu meinem nicht gerade freudigen Erstaunen nicht mehr nach links, sondern nach rechts. Die Erklärung hiefür liegt in dem von Wislicenus, l. c. S. 310, bereits für Paramilchsäure festgestellten Vermögen schon bei gewöhnlicher Temperatur Esteranhydride zu bilden, „deren Gemisch in eminentem Grade die Eigenschaft besitzt, die Polarisationsebene nach links zu drehen".

Dieser Anhydrisirungsprocess geht offenbar auch bei der neuen Säure vor sich; dass die Anhydrisirungsproducte in alkoholischer Lösung stark nach rechts drehen, lehrte mich ein Vorversuch. Um jeder Anhydrisirung auszuweichen, verwandte ich für die folgende Bestimmung eine Säure, die nach dem früher angegebenen Verfahren dargestellt war, aber ohne Ätherzusatz, also noch geringe Menge von Schwefel und Zinksalz enthielt. Für die Bestimmung der Drehung musste das ohne wesentlichen Einfluss bleiben, da der geringe Gehalt an unzerlegtem Zinksalz jedenfalls eine geringere entgegengesetzt drehende Energie besitzt, als eine Beimengung von Esteranhydriden.

	Gehalt eines Cubikcentimeters an $C_3H_6O_3$	α beobachtet für 0·1 *m*	α_1
Neue Säure...........	0·648	—2·8°	—4·3°
Paramilchsäure. Wislic.	0·3284	+1·14	+3·46

Der Gehalt an Säure wurde durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge bestimmt; Nachsäuerung trat nach längerer Zeit (12 Stunden) in geringem Grade ein.

Specifisches Drehungsvermögen der Salze. Die Lösungen der Salze in Wasser hatten während der Bestimmung des specifischen Gewichtes und der Drehungsgrösse eine Temperatur von 20—21° C. Die Lösungen wurden wie folgt bereitet und in Arbeit genommen.

a_1. Heiss gesättigte Zinklösung nach 5 Stunden zur Bestimmung der Concentration, des specifischen Gewichtes, der Ablenkung verwendet. 4·1574 *g* filtrirter Lösung gaben 0·1806 ZnO, entsprechend 0·6221 $(C_3H_5O_3)_2Zn+2H_2O$.

a_2. Zinksalz erhalten durch Kochen der bereits anhydrirten Säure mit ZnO. Die Mutterlauge der warm gesättigten Lösung wurde am folgenden Tage untersucht. 5·7244 *g* gaben 0·1982 ZnO, entsprechend 0·6827 krystallisirtem Salze.

a_3. Nachdem a_1 durch 5 Tage gestanden, wobei sich am Boden viele Krystalle abgesetzt hatten. Die filtrirte Mutterlauge, auf ihre Concentration untersucht, gab folgende Zahlen: 6·006 *g* hinterliessen nach dem Eindampfen und Verbrennen 0·094 ZnO, entsprechend 0·3238 $(C_3H_5O_3)_2Zn+2H_2O$.

a_4. Heiss gesättigte Lösung reinen Zinksalzes war durch 8 Tage gestanden. 12·7836 *g* filtrirter Lösung gaben 0·211 ZnO entsprechend 0·7268 wasserhältigem Salze.

Paramilchsaures Zn.[1] Heiss gesättigte Lösung nach 2 Tagen untersucht: 5·887 *g* gaben 0·1482 ZnO, entsprechend 0·5104 krystallisirtem Salze.

---

[1] Das betreffende Präparat stammt aus der chemischen Fabrik des Herrn Dr. Schuchardt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren erhielt ich obige Zahlen. Das Salz analysirt gab H_2O 12.72%, Zn 26·75.

In der folgenden Tabelle sind unter 2*a* W., 2*c* W. die Werthe verzeichnet, welche Wislicenus l. c., S. 332, fand, dabei sind solche Lösungen angeführt, deren Bereitung und Beginn der Verarbeitung obigen möglichst entspricht.

Lösung	Specifisches Gewicht	1 cm^3 enthält krystallisirtes Salz	Ablenkung in 0·1 *m* langer Schicht	α_1 für wasserhältiges Salz	Löslichkeit wasserhältigen Salzes
α_1	1·0743	0.1608	+0·87°	+5·4°	1 : 5·68
2 *a* W.	1·0642	0·1605	—1·2	—6·36	1 : 5·6
α_2	1·0616	0·1266	+0·66	+5·2	1 : 7·38
Paramilchsaures Zink	1·0419	0·09033	—0·47	—5·2	1 : 10·53
α_3	1·0326	0·0557	+0·35	+6·3	1 : 17·5
α_4	1·0286	0·0585	+0·38	+6·5	1 : 16·59
2 *c* W.	1·029	0·0613	—0·45	—7·4	1 : 15·8

Wie aus der Tabelle hervorgeht, stimmen die Zahlen für die Löslichkeit mit den von Wislicenus beobachteten überein; die Werthe für α_1 differiren nicht unwesentlich; der Grund dieser Differenz ist mir derzeit unbekannt.

α_2 und die Zahlen für Paralactat, wie ich sie gefunden, stimmen wohl überein und zeigen, dass das Zinksalz der neuen Säure gerade so viel nach rechts ablenkt, als das andere nach links.

Kalksalz. α_1. 4·7728 *g* einer übersättigten Lösung, aus der sich eben Krystalle abzuscheiden begannen, gaben 0·1012 CaO, entsprechend 0·5403 $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 4^1/_2 H_2O$.

α_2. 5·7258 *g* derselben Lösung nach sechs Tagen, nachdem sich eine Menge von Krystallen abgeschieden hatte, gaben 0·082 CaO, entsprechend 0·438 krystallisirtem Salz.

Lösung	Specifisches Gewicht	Ablenkung in 0·1 *m* langer Schicht	α_1 für krystallisirtes Salz	1 cm^3 enthält krystallisirtes Salz
α_1	1·0408	+0·18°	+1·49°	0·1178
α_2	1·0263	+0·18	+2·22	0·0789
Wislicenus, l. c. S. 333	1·0213	—0·28	—3·87	0·0535

Die die Polarisationsebene nach rechts drehende Energie beider Salze ist geringer in den übersättigten Lösungen, als in den normalen, wie bereits Wislicenus für das Zinkparalactat gefunden.

Die Lösungen rechts- und linksdrehenden Salzes haben für sich die Tendenz, einzelne Krystallindividuen zu bilden, im Gegensatze zum „gährungsmilchsauren" Zink, bei dem die Tendenz zur Verwachsung der einzelnen Individuen und zur Krustenbildung vorwaltet.

Löst man gleiche Theile rechts- und linksdrehenden Zinksalzes in Wasser, erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade und bringt zur Krystallisation, so setzt sich kein Krystallmehl mehr ab, sondern der Boden bedeckt sich mit glasglänzenden Krusten, ein Tropfen der Lösung, unter dem Mikroskope verdunstet, zeigt sehr schön Verwachsung einzelner Individuen: es ergibt sich die hochinteressante Thatsache, dass aus einer solchen Lösung das Zinksalz der Gährungsmilchsäure herauskrystallisirt.

	$(C_3H_5O_3)_2Zn+3H_2O$	Gefunden
H_2O	18·18%	18·39
Zn	26·75	26·69

Auf die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes war diese Lösung ohne Einfluss.

Für das Zinksalz der „Gährungsmilchsäure" ist somit bewiesen, dass es aus zwei entgegengesetzt optisch-activen Salzen besteht; der Rückschluss, dass diese Thatsache auch für die Gährungsmilchsäure gilt, dürfte wohl erlaubt sein, dass daher diese aus gleichen Theilen von Rechts- und

Linksmilchsäure

besteht, wie dies bei Trauben- und Mandelsäure festgestellt ist.

Äussere Gründe ermöglichen es mir derzeit nicht, manche Lücken der Arbeit zu ergänzen. Es wäre gewiss von Interesse, zu erfahren, ob direct aus dem rechtsdrehenden Rohrzucker die Linksmilchsäure gebildet wird oder ob ein Zwischenglied auftritt; vielleicht wäre ein Anhaltspunkt gegeben in der „schleimigen

Gährung", die, wie früher erwähnt, manchmal eintritt. Der Versuch, durch den Spaltpilz aus gährungsmilchsaurem Kalk linksmilchsauren Kalk zu gewinnen, fiel negativ aus, wenn an Stelle des Zuckers in der früher geschilderten Nährlösung Calciumlactat gesetzt wurde; möglich, dass bei geänderter Versuchsbedingung das Resultat positiv wird.

Der chemische Theil der Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des k. und k. Militärsanitätscomités ausgeführt.

Zur Kenntniss des Vogelbeersaftes und der Bildung der Sorbose

(I. Mittheilung)

von

August Freund.

Seit Pelouze im Jahre 1852 die Sorbose (Sorbin) aus dem Vogelbeersafte erhalten hat, haben verschiedene Chemiker mit wechselndem Erfolge versucht, diese interessante Zuckerart darzustellen.

Byschl gelang dies nicht und ebenso wenig Boussingault, welch letzterer dagegen den sechsatomigen Alkohol, Sorbit, erhielt.

Bis auf die neueste Zeit blieb es unentschieden, ob die Sorbose in den Vogelbeeren bereits fertig enthalten sei oder aber aus anderen Bestandtheilen derselben, unter nicht näher bekannten Bedingungen, während des monatelangen Stehens des Saftes erst gebildet werde.

Delffs war der Ansicht, dass die Sorbose nicht als solche in den Vogelbeeren enthalten sei, sondern aus der darin enthaltenen Äpfelsäure unter dem Einflusse des durch Gährung des Traubenzuckers entstehenden Äthylalkohols gebildet werde. Um über diese Frage womöglich Aufschluss zu erhalten, habe ich im Jahre 1878 eine grössere Partie (103 *kg*) Vogelbeeren in Arbeit genommen.

Die zu Anfang October gesammelten Früchte wurden ausgepresst und so circa 51 *l* Saft gewonnen. Die Hauptmenge hievon wurde der Vorschrift Pelouze's gemäss ohne Weiteres in offenen Gefässen auf 13 Monate hingestellt. Ein Theil des Saftes wurde nach Beendigung der alkoholischen Gährung durch

Destillation vom Alkohol befreit, hierauf mit Wasser auf das ursprüngliche Volum gebracht und dann ebenfalls auf 13 Monate sich selbst überlassen.

Ein dritter Theil sollte dazu dienen, um in anderer Weise allenfalls fertig gebildete Sorbose daraus zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurde der Saft zunächst mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, vom Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat mit Bleiessig so lange versetzt, als hierdurch noch ein Niederschlag entstand, dann wurde aus der vom Bleiniederschlag getrennten Flüssigkeit der Bleiüberschuss theils durch H_2S, theils durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt und die entbleiten, lichtgelb gefärbten Filtrate entweder in mässiger Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Recipienten einer Luftpumpe über Schwefelsäure bis zur Syrupconsistenz eingedunstet. Ein kleiner Theil des Saftes endlich wurde nach Beendigung der alkoholischen Gährung ohne Weiteres zur Syrupconsistenz gebracht.

Als selbst nach monatelangem Stehen in keiner dieser syrupösen Flüssigkeiten eine Ausscheidung von Sorbosekrystallen bemerkbar war, wurde versucht, aus denselben durch Auskochen mit Holzgeist, Alkohol und Aceton etwas Krystallinisches zu gewinnen. Allein auch hiedurch konnte keine Sorbose erhalten werden. Aus 99%igem heissem Alkohol wurden zwar kugelige, opalisirende Ausscheidungen beobachtet, ähnlich wie dies Boussingault für Sorbit angibt, allein dieselben aus Wasser in den für Sorbit angegebenen perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirt zu erhalten, wollte nicht gelingen.

Wurden die erwähnten Ausscheidungen nach dem Abgiessen des Alkohols an der Luft belassen, so zerflossen sie zu einer syrupösen Flüssigkeit, brachte man sie jedoch sofort nach Entfernung des überstehenden Alkohols unter Glasglocken neben Schwefelsäure, so trockneten dieselben zu weissen harten Massen, welche sich leicht zerreiben liessen und dann an der Luft nicht mehr zerflossen.

Aus syrupdicken Lösungen derselben in Wasser schieden sich kugelige, durchscheinende, gallertartige Massen aus, an denen auch unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches bemerkbar war.

In ähnlicher Weise verhielten sich die Syrupe aus rohem Safte, und da auch durch Dialyse weder aus dem mit Kalk und Bleiessig gereinigten, noch aus dem rohen Safte Krystalle der so leicht krystallisirenden Sorbose zu erhalten waren, so konnte wohl als entschieden angenommen werden, dass die Sorbose als solche in den reifen Vogelbeeren nicht enthalten ist.

Mittlerweile hatte der andere Saft nach Vorschrift 13 Monate gestanden und wurde desshalb aus jeder Flasche eine kleine Quantität, 100—200 cm^3 zur Syrupconsistenz eingedampft.

Es zeigte sich, dass nur der Inhalt einer Flasche, in welcher nicht direct aus den Vogelbeeren gepresster Saft, sondern ein aus den Pressrückständen bereiteter Aufguss [1] enthalten war, Sorbose enthielt, welche sofort nach Abkühlung der syrupdicken Flüssigkeit herauszukrystallisiren begann.

In den eingedampften Proben aller übrigen Flaschen schieden sich selbst nach wochenlangem Stehen keine Krystalle aus, auch dann nicht, als in dieselben einige Kryställchen Sorbose eingeführt wurden. Dieses auffallende Verhalten konnte einerseits von der verschiedenen Concentration des direct aus den Früchten ausgepressten Saftes und des aus den Pressrückständen bereiteten Aufgusses herrühren — ersterer hatte ein specifisches Gewicht 1·125, letzterer 1·09 — anderseits aber auch dem Mangel des entsprechenden Fermentes zugeschrieben werden.

Es wurde deshalb ein Theil des Saftes mit Wasser so lange verdünnt, bis er ein specifisches Gewicht 1·09 zeigte, und von diesem verdünnten Safte wurde eine Hälfte, versetzt mit etwas Bodensatz aus der Flasche, in welcher Sorbose entstanden war die andere ohne solchen Zusatz bis auf Weiteres stehen gelassen.

Nach sechs Monaten war in beiden Hälften des verdünnten Saftes ziemlich reichlich Sorbose vorhanden, während in den anderen Flaschen theils gar keine Sorbose enthalten war, theils aber nur in sehr geringer Menge. Es war somit entschieden, dass

---

[1] Um mich zu überzeugen, ob in den reifen Vogelbeeren Parasorbinsäure noch enthalten sei, wurden die Pressrückstände einer Destillation mittelst eingeleitetem Wasserdampf unterworfen. Der Inhalt der Destillirblase wurde dann durch Leinwand gepresst und der so erhaltene Aufguss (circa 23 *l*) in einer Flasche stehen gelassen.

eine Verdünnung des Saftes für das Entstehen von Sorbose vortheilhaft ist.

Jetzt wurden die anderen Säfte ebenfalls entsprechend verdünnt und auch die syrupdicken Eindampfrückstände des mit Kalk und Bleiessig gereinigten Saftes in Lösung gebracht.

In allen war dann nach abermaligem mehrere Monate langem Stehen Sorbose vorhanden.

Da einerseits aus Saft, welcher nach Beendigung der gleich zu Anfang eintretenden alkoholischen Gährung von Alkohol befreit war und anderseits auch aus solchem, welcher mit Kalk und Bleiessig gereinigt war, somit keine oder doch nur minimale Mengen Äpfelsäure enthielt, Sorbose erhalten wurde, so war hierdurch erwiesen, dass die Ansicht von Delffs, wornach die Sorbose aus Äpfelsäure und Alkohol entstehen sollte, auf einem Irrthum beruhe.

Wenn schon der Umstand, dass ich an dem Safte, nachdem die erste alkoholische Gährung vorüber war, keine weitere Gährung beobachten konnte, auf einen Oxydationsprocess hinwies, so wurde ich in dieser Ansicht durch nachfolgende Beobachtung gestärkt.

Im December 1879 wurde der in einer Flasche zurückgebliebene Satz eines Saftes, welcher circa 14 Monate gestanden hatte, filtrirt und eingedampft.

Da bis Februar 1880 in diesem Eindampfrückstande, welcher 1·45 *kg* wog und die Consistenz eines dicken Syrups hatte, keine Abscheidung von Sorbose bemerkbar war, so wurde er in Wasser gelöst und die Lösung, welche ein specifisches Gewicht von 1·09 zeigte, in einer zur Hälfte damit gefüllten offenen Flasche stehen gelassen. Nach kurzer Zeit bildete sich auf der Oberfläche dieser Flüssigkeit eine dicke Lage von Schimmelpilz. Am 10. October wurde diese Flüssigkeit filtrirt und aus einer Retorte etwa 1 *l* davon abdestillirt. Aus dem schwach sauren Destillate konnte nur eine geringe Quantität einer alkoholischen Flüssigkeit abgeschieden werden. Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit wurde hierauf im Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft.

Der Eindampfrückstand wog jetzt nur 1006 *g* (444 *g* weniger als zu Anfang). Der Gewichtsverlust betrug somit circa 30%.

Dieser Abdampfrückstand ergab 296 *g* roher Sorbose.

Die von dieser letzteren abgepresste syrupdicke Flüssigkeit, 710 *g* betragend, wurde in Wasser bis zu 2 *l* gelöst und abermals in einer offenen Flasche hingestellt.

Bis August 1881 war eine neue Quantität (90 *g*) Sorbose entstanden und der Abdampfrückstand wog jetzt 582 *g*; der abermalige Gewichtsverlust betrug somit 18%.

Mit der Bildung von Sorbose war demnach eine Oxydation der organischen Substanz verbunden und aller Wahrscheinlichkeit nach auch die Sorbose selbst das Product einer Oxydation.

Da die Sorbose von dem Sorbit sich um ein Minus von zwei Atomen Wasserstoff unterscheidet, so lag die Vermuthung nahe, dass dieselbe durch Oxydation dieses letzteren entstehe.

Im Herbst 1880 habe ich eine neue Quantität Vogelbeeren sammeln lassen, um dieselben einerseits auf Sorbose, anderseits auf Sorbit zu verarbeiten und diesen letzteren dann gewöhnlichen Oxydationsmitteln zu unterwerfen.

Nachdem bereits eine grössere Quantität der Vogelbeeren ausgepresst und der Saft in Flaschen vertheilt war, wurde mir eine Partie Früchte gebracht, welche sich insofern von den vorigen unterschieden, dass dieselben heller roth gefärbt und grösser waren. Dieselben wurden desshalb gesondert ausgepresst. Von dem gleichfalls viel helleren Safte wurde 1 *l* eingedampft und gab 340 *g* honigdicken Rückstand, der Rest — im Ganzen 9 *l* — wurde in einer besonderen Flasche, mit *A* bezeichnet, hingestellt.

Bis August 1881 war in dieser Flasche viel Essigsäure entstanden; Sorbose enthielt die Flüssigkeit jedoch noch nicht.

Es wurden nun 2 *l* von diesem Safte bis zur Honigconsistenz eingedampft und der etwa 600 *g* wiegende Abdampfrückstand wurde bis zu 2·6 *l* in Wasser gelöst, mit *Aa* bezeichnet und bis auf Weiteres hingestellt.

Der Rest von *A* (2100 *g* honigdicker Substanz enthaltend) wurde mit Wasser bis zum ursprünglichen Volum (9 *l*) verdünnt und ebenfalls hingestellt.

Im September 1882 war in der Fraction *Aa* Sorbose ziemlich reichlich entstanden, in *A* zwar ebenfalls, aber äusserst wenig. Es wurden jetzt von *A* 3 *l* entnommen, mit dem gleichen

Volum Wasser versetzt und mit A_1 bezeichnet, weiterhin stehen gelassen.

Zu A wurden 3 l Wasser gegeben und ebenfalls bis auf Weiteres bei Seite gestellt.

Im Juli 1883 war ebenso in A als auch in A_1 reichlich Sorbose vorhanden. Die letztere Fraction wurde gänzlich eingedampft und gab 600 g syrupdicken Rückstandes, aus welchem 168 g roher Sorbose abgepresst wurden.[1]

Aus A wurden nur 4 l abgedampft, welche 570 g Rückstand gaben, aus welchem 80 g Sorbose abgepresst wurde.

Da in A_1 im August 1881 699 g honigdicker Substanz enthalten waren, so sind im Verlaufe von 13 Monaten gegen 100 g Substanz verbrannt worden; für die Gesammtmenge von A berechnet sich der Verlust an Substanz auf 116 g, also geringer als bei A_1. Die grössere Verdünnung bei A_1 beeinflusste einerseits einen verhältnissmässig grösseren Verlust der ursprünglichen Substanz, anderseits aber auch eine Mehrbildung an Sorbose, denn da A doppelt so viel Substanz enthielt als A_1, so hätte sie auch doppelt so viel Sorbose liefern sollen, d. i. 2×168 g, während sie nur 180 g enthielt.

Um zu sehen, ob eine noch grössere Verdünnung eine Vergrösserung der Ausbeute an Sorbose zur Folge haben werde, wurden die zurückgebliebenen 5 l mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und weiterhin stehen gelassen.

Als im Mai 1885 die Gesammtmenge dieser Fraction eingedampft wurde, resultirten 400 g syrupdicken Rückstandes, welche gegen 50 g Sorbose lieferten. In dieser letzten Periode war somit abermals ein Verlust von 310 g an Substanz eingetreten, diesmal jedoch auch ein Verlust an Sorbose. Denn wenn im Jahre 1883 diese 5 l (welche mit 5 l Wasser verdünnt wurden) eingedampft worden wären, so hätten sie 710 g Rückstand und 100 g Sorbose ergeben.

[1] Die syrupdicke, von der Sorbose abgepresste Flüssigkeit (350 g) wurde in Wasser zu 6 l gelöst und abermals stehen gelassen, um mich zu überzeugen, ob hierdurch noch eine weitere Bildung von Sorbose stattfinden werde. Als jedoch nach etwa 12 Monaten die Flüssigkeit eingedampft wurde, fand sich keine Sorbose darin vor, der Eindampfrückstand wurde daher mit A_1 bezeichnet neben anderen, ähnlichen, bis auf Weiteres aufbewahrt.

Aus diesen Daten geht zur Genüge hervor, dass eine Verdünnung des ursprünglichen Saftes für das Entstehen von Sorbose vortheilhaft ist. Es darf jedoch eine gewisse Grenze nicht überschritten und anderseits der Saft auch nicht zu lange dem oxydirenden Einflusse der Schimmelpilze überlassen werden. Eine Verdünnung bis zum specifischen Gewicht von 1·09—1·06 scheint am vortheilhaftesten zu sein, und nach 10—12 Monaten wird man gut thun, eine Probe abzudampfen und sich zu überzeugen, ob schon eine genügende Menge Sorbose entstanden sei.

Bei günstigem Verlauf ist in der zur Consistenz eines dicken Syrups eingedampften Flüssigkeit nach einigen Tagen eine solche Menge von Krystallen ausgeschieden, dass der Krystallbrei nahezu das halbe Volumen einnimmt. Es wird dann die überstehende dicke Flüssigkeit abgegossen, der Krystallbrei in Säcke aus dicker, nicht zu dichter Leinwand eingefüllt und unter langsam gesteigertem Drucke schliesslich bis zu 300 Atmosphären ausgepresst.[1] Hat man so die Krystalle von dem grössten Theile der Mutterlauge befreit, so werden dieselben in Wasser gelöst, die Lösung mit wenig Eiweiss versetzt, aufgekocht und filtrirt.

Aus dem dann bis zu einem dünnen Syrup eingedampften Filtrate, welches nach Bedarf mit etwas Thierkohle entfärbt worden ist, krystallisirt die Sorbose leicht in schönen grossen Krystallen, welche dann nach bekannten Methoden vollends gereinigt werden können, am besten durch Umkrystallisiren aus kochendem 80%igen Weingeist.

Nachdem in mir die Überzeugung Wurzel gefasst hatte, dass die Sorbose in Folge eines Oxydationsprocesses gebildet werde, war es für mich von Interesse, diejenige Substanz zu gewinnen, aus welcher die Sorbose entsteht.

Wie ich bereits erwähnt habe, lag die Vermuthung am nächsten, dass es der Sorbit von Boussingault sei.

Trotz verschiedentlich modificirten Verfahrens wollte es mir jedoch nicht gelingen, eine Substanz zu erhalten, welche mit den von Boussingault für Sorbit angegebenen Eigenschaften

---

[1] Die trockenen Presskuchen werden dann mit sehr wenig Wasser bis zu einem dicken Teig verrieben und wiederholt ausgepresst.

vollkommen in Einklang hätte gebracht werden können. In manchen Punkten fand sich wohl Übereinstimmung, so z. B. hinsichtlich der Ausscheidung aus heissem 99%igem Alkohol, Nichtverkohlung beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und Nichtreducirung der Fehling'schen Lösung. Allein aus Wasser waren keine Krystalle zu erhalten, sondern immer nur die bereits erwähnten gallertartigen, kugeligen Massen. Auch der Schmelzpunkt der aus Alkohol abgeschiedenen und im Exsiccator getrockneten Substanz war kein scharfer und von dem für Sorbit angegebenen verschieden.

Nachdem meine Bemühungen, direct aus dem Safte der Vogelbeeren eine wohl charakterisirte Substanz zu gewinnen, ohne Erfolg waren, trachtete ich, ein Derivat meiner Substanz zu erhalten, aus welchem die Muttersubstanz leicht hätte regenerirt werden können.

Zu diesem Zwecke wurden 2 *g* einer solchen aus Alkohol ausgeschiedenen und im Exsiccator eingetrockneten Gallerte mit 8 *g* Essigsäureanhydrid in ein Glasrohr eingeschmolzen und einige Stunden im Wasserbad erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde ein Theil des Röhreninhaltes, eine homogene lichtgelbe Flüssigkeit bildend, mit Wasser versetzt, was eine Ausscheidung von Öltropfen zur Folge hatte. Es wurde hierauf die wässerige Lösung mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge mit den ausgeschiedenen Öltropfen vereinigt, mit einer Sodalösung durchgeschüttelt und die nun von Essigsäure freie Ätherlösung bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten gelassen.

Die zurückgebliebene ölförmige Flüssigkeit zeigte jedoch selbst nach längerem Stehen im Exsiccator keine Neigung zur Krystallisation. Die Hauptmenge des rohen Einwirkungsproductes wurde, um ein Anziehen von Feuchtigkeit zu verhindern, nach Entnahme der Probe, wieder eingeschmolzen. Nach mehreren Monaten war in derselben ein kleiner Krystall entstanden. Es wurde jetzt das Rohr nochmals durch 12 Stunden im Wasserbade erhitzt und dann die Gesammtmenge mit Wasser versetzt und ebenso behandelt wie die erwähnte Probe. Jetzt konnte beobachtet werden, dass in der ätherischen Lösung nach kurzer Zeit glänzende farblose Krystalle sich auszuscheiden begannen. Als keine weitere Vermehrung der Krystalle stattfand, wurde der

Ätherauszug von den am Boden und den Wänden des Glases festsitzenden Krystallen abgegossen und dieselben mit reinem Äther, in welchem sie bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst wenig löslich sind, mehrmals gewaschen.

Das so erhaltene Acetylderivat zeigte einen Schmelzpunkt von 100·2° C., welcher durch Umkrystallisiren aus Methyl- oder Äthylalkohol sich nicht änderte.

Der von den Krystallen abgegossene Ätherauszug hinterliess nach Abdestilliren des Äthers wenig von einer amorphen halbflüssigen Masse, in welcher nach langem Stehen sich noch eine geringe Menge von Krystallen ausschied, welche durch Äther, in welchem die amorphe Verbindung sehr leicht löslich ist, von dieser letzteren getrennt werden konnten.

In der Folge fand ich, dass dieses Acetylderivat sich viel einfacher erhalten liess durch Erhitzen meines gallertartigen Körpers mit der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats und der vierfachen Menge Essigsäureanhydrids.

Dieses Acetylderivat war durch Barythydrat leicht verseifbar. Aus der durch Erhitzen desselben mit Barytwasser erhaltenen Lösung wurde das Baryum durch die gerade nöthige Menge Schwefelsäure ausgefällt und das vom Baryumsulfat getrennte Filtrat im Wasserbade zur Verjagung der Essigsäure eingedampft.

Nach einigen Tagen erstarrte der unter einer Glocke neben Ätzkalk gestellte Eindampfrückstand zu einer durchsichtigen Gallerte, welche schliesslich zu einer durchscheinenden Masse eintrocknete. Dieselbe wurde jetzt in heissem, nahezu absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich der Körper in den erwähnten opalisirenden kugeligen oder warzenförmigen Massen aus, genau so, wie die direct aus den Vogelbeeren gewonnene Substanz, aus Wasser jedoch immer wieder gallertartig.

Angesichts dieser Erfahrungen musste ich annehmen, dass ich es mit einer neuen, von dem Sorbit Boussingault's verschiedenen, möglicherweise isomeren Substanz zu thun habe, und da nur der frische Saft diese Substanz in reichlicher Menge enthielt, in solchem hingegen, welcher bereits über ein Jahr gestanden hatte und gute Ausbeute an Sorbose lieferte, diese gallertartige Substanz nicht mehr vorhanden war, so musste ich

dieselbe als diejenige ansehen, aus welcher die Sorbose unter dem oxydirenden Einflusse der Schimmelpilze entsteht.

Ich versuchte nun, aus meiner Substanz durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure und später mit Kaliumpermanganat die Sorbose darzustellen, bisher jedoch vergeblich.

Unter Anwendung der genannten Oxydationsmittel resultirten Syrupe, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten, und aus welchen mittelst Phenylhydrazin ein mit den Eigenschaften des Glucosazons Fischer's übereinstimmendes Derivat erhalten wurde. Es war somit statt der erwarteten Sorbose anscheinend Trauben- oder Fruchtzucker entstanden, welch letztere Zuckerarten bekanntlich ein und dasselbe Glucosazon liefern.

Ich war im Begriff andere Oxydationsmittel zu versuchen, als die Publicationen von C. Vincent und Delachanal[1] und J. Meunier[2] zu meiner Kenntniss gelangten, wonach die Ersteren durch eine Modification des Verfahrens von Boussingault leicht krystallisirenden Sorbit in reichlicher Quantität aus dem Vogelbeersafte erhalten konnten. Da diese Modification zum Theil in der Anwendung eines Vacuums beim Eindampfen des Saftes beruht, ich jedoch nur im Besitze unter gewöhnlichem Luftdrude bereits eingedampften Saftes mich befand, so musste ich den Herbst des vorigen Jahres abwarten, um mit frischen Früchten genau nach Angabe der genannten Herren die Darstellung des Sorbits neuerdings zu versuchen.

Vorläufig konnte ich aus der Publication J. Meunier's Nutzen ziehen, um mich zu überzeugen, ob meine Substanz nicht am Ende doch nur nicht völlig reiner Sorbit oder aber wirklich von letzterem verschieden sei. Ich habe daher aus meinem Körper durch Zusammenbringen mit der gleichen Menge 50%iger Schwefelsäure und der vorgeschriebenen Quantität Benzaldehyds das Benzoal[3] zu erhalten versucht, was auch mit Leichtigkeit gelang. Mein Benzoal schmolz jedoch nach dem Reinigen durch Lösen in heissem Alkohol oder Essigäther, aus welchen Lösungs-

---

[1] Compt. rend. 108, 147—148.

[2] Ibidem 108, 148—149.

[3] Der Ausdruck „Benzoal" dürfte für diese Körperclasse angezeigter sein, als der von Meunier gebrauchte: „Benzylal".

mitteln sich dasselbe beim Abkühlen in durchscheinenden, kugeligen, gallertartigen Aggregaten ausschied, welche an der Luft zu einem amorphen Pulver eintrockneten, bei 190—191° C., während Meunier für sein Benzoal den Schmelzpunkt 160° C. angibt.

Nach dem Zersetzen dieses Benzoals durch sehr verdünnte Schwefelsäure in der Weise, wie dies C. Vincent und Delachanal[1] angeben, resultirte jedoch meine ursprüngliche Substanz, welche aus Wasser nicht krystallisirte, sondern immer wieder gallertartig sich ausschied.

Der verschiedene, so bedeutend höhere Schmelzpunkt meines Benzoals von dem Benzoal des Sorbits Meunier's, sowie auch der Umstand, dass ich aus diesem Benzoal krystallinischen Sorbit auch nicht erhielt, bestärkten mich in meiner Ansicht, dass meine Substanz verschieden von Sorbit sei. Diese Ansicht fand eine weitere Stütze in einer späteren Publication von C. Vincent und Delachanal,[2] wornach diese Herren aus dem Sorbit ein Acetylderivat in Form eines in Äther leicht löslichen Syrups erhielten, während mein Acetylderivat fest und gut krystallisirend war.

Mittlerweile war die Zeit der Reife der Früchte des Vogelbeerbaumes herangerückt und es konnte demnach mit frischem Safte, genau nach Angabe der Herren C. Vincent und Delachanal,[3] nochmals die Darstellung von Sorbit versucht werden, welcher Aufgabe sich mein Assistent, Herr Br. Rożański unterzog.

Die Früchte waren am 23. August 1889 gesammelt worden und wurden Tags darauf ausgepresst. Von den Pressrückständen wurde durch Aufkochen mit Wasser noch ein Aufguss bereitet. Vom direct ausgepressten Safte und ebenso von dem Aufguss wurde je eine kleine Quantität in mit Leinwand lose bedeckten Flaschen bei Seite gestellt, die Hauptmenge aber sofort weiter verarbeitet. 100 cm^3 des Saftes hinterliessen nach dem Eindampfen 21·8 *g* Rückstand von der Consistenz eines dicken Honigs, aus welchem mit Schwefelsäure und Benzaldehyd 17·2 *g*

---

[1] Compt. rend. 108, 147—148.

[2] Ibidem 109, 678.

[3] Ibidem 108, 147.

rohen Benzoals erhalten wurden.[1] Der Rest, etwa 4 *l* Saft und 2 *l* Aufguss, wurden jeder für sich nach der Methode von C. Vincent und Delachanal aufgearbeitet, das Product war jedoch auch in diesem Falle nicht zum Krystallisiren zu bringen und stimmte in allen Punkten mit meiner mehrfach erwähnten gallertartigen Substanz überein, was wiederum ein Grund mehr war, meine Meinung aufrecht zu erhalten, dass ich es mit einem von dem Sorbit verschiedenen Körper zu thun habe, welche Meinung im Nachfolgenden eine weitere Stütze fand.

Wie bereits erwähnt, gelang es mir nicht, durch Oxydation mit Salpetersäure und ebenso wenig mit Kaliumpermanganat aus meiner Substanz Sorbose zu erhalten, was im bejahenden Falle ein unanfechtbarer Beweis für meine Ansicht, dass diese Zuckerart das Oxydationsproduct der gallertartigen Substanz sei, gewesen wäre.

Ehe ich anderweitige Oxydationsmittel in Anwendung brachte, wollte ich versuchen, ob für meine Ansicht nicht auf entgegengesetztem Wege der Beweis zu führen wäre. War die Sorbose wirklich das Oxydationsproduct der gallertartigen Substanz, so sollte die erstere durch Wasserstoffanlagerung in diese letztere überführbar sein.

Ich habe desshalb auf eine 10%ige Lösung von Sorbose $2^1/_2$ %iges Natriumamalgam einwirken lassen.

Aus den Arbeiten E. Fischer's ist es bekannt, wie schwierig und unvollständig die Zuckerarten in die zugehörigen Alkohole durch Wasserstoffanlagerung sich verwandeln lassen; ich war daher nicht wenig überrascht, zu finden, wie wunderbar leicht die Sorbose Wasserstoff aufnimmt. Für den ersten Versuch wurden 10 *g* Sorbose in 100 *g* Wasser gelöst und das Amalgam in Antheilen von 10—20 *g* zugesetzt.

---

[1] Am 26. October 1889, nach Beendigung der alkalischen Gährung, wog der beiseite gestellte Saft 1·33 *kg*, der Aufguss 1·5 *kg*. Bis Anfang November l. J. war vom Safte gegen 70 *g* abgedunstet, respective um so viel weniger wog der Saft, der Aufguss wog um diese Zeit etwa 100 *g* weniger. 100 cm^3 des Saftes hinterliessen 20·6 *g* honigdicken Rückstand, in welchem noch keine Sorbose vorhanden war. 100 cm^3 des Aufgusses hinterliessen 6 *g* Rückstand, welcher reichlich Sorbose enthielt.

Beim Schütteln zerfloss das Amalgam sofort, ohne dass auch nur eine Spur von Wasserstoff entwichen wäre.[1] Nachdem etwa 60 *g* Amalgam verbraucht waren, wurde mit doppeltnormaler Schwefelsäure neutralisirt und hierauf neue Mengen Amalgam eingeführt. Wenn während des Schüttelns eine Erwärmung eintrat, was übrigens nur im Anfange der Reaction der Fall war, so wurde die Flasche durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt.

Nachdem etwa 160 *g* Amalgam verbraucht wären, schien die Reaction beendigt. Jetzt wurde die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, vom Quecksilber abgegossen und auf ein Wasserbad zum Eindampfen hingestellt. Nach dem Erwärmen nahm die anfänglich farb- und geruchlose Lösung eine gelbliche Farbe an und einen eigenthümlichen, angenehmen, aromatischen Geruch.[2]

Nachdem die Flüssigkeit etwa auf ein Drittel des ursprünglichen Volums eingedampft war, wurde das Natriumsulphat mit Alkohol ausgefällt und das Filtrat durch Abdampfen oder Abdestilliren vom Alkohol befreit. Hierbei schied sich in der Regel eine sehr geringe Menge einer braungelben harzartigen Substanz ab, von welcher die Lösung durch Ausschütteln mit Äther befreit wurde. Die so vom Harze befreite Flüssigkeit wurde nun vollends bis zur Syrupconsistenz eingedampft und der Eindampfungsrückstand mit absolutem Alkohol in der Wärme extrahirt. Aus der heissen alkoholischen Lösung schied sich ein

[1] Während des Schüttelns wurde die mit einem sorgfältig eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossene Flasche mit dem Hals nach abwärts gehalten und nach einige Minuten langem Schütteln zeigte sich beim vorsichtigen Lüften des Stöpsels nicht der geringste Druck nach aussen.

[2] Da bekanntlich Sorboselösungen sich beim Erwärmen mit Alkalien gelb färben, so konnte diese Färbung von theilweise unverändert gebliebener Sorbose herrühren; ich prüfte diese Flüssigkeit daher nochmals mit Lakmuspapier und fand sie in der That schwach alkalisch; es muss somit nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure durch einen Rückhalt von Natriumamalgam im Quecksilber die neutral gemachte Flüssigkeit wieder schwach alkalisch geworden sein. In der Folge wurde daher die Flüssigkeit nach dem Abgiessen vom Quecksilber immer geprüft, und erst nachdem sie schwach saure Reaction zeigte, zum Abdampfen hingestellt. An solcher schwach sauren Lösung konnte der erwähnte Geruch nicht beobachtet werden, auch färbte sich dann dieselbe entweder nicht oder nur unbedeutend.

Syrup aus, welcher weder bei längerem Verbleiben in der überstehenden Lösung, noch auch nach dem Entfernen dieser letzteren zum Krystallisiren zu bringen war.

Dieser Syrup wurde daher mit Schwefelsäure und Benzaldehyd in das Benzoal übergeführt.[1] Das Benzoal wurde nach dem Waschen mit Wasser und schliesslich mit Alkohol in heissem Alkohol gelöst und filtrirt. Aus dem noch warmen Filtrate begannen feine Nadeln sich auszuscheiden, und als dieselben sich nicht weiter vermehrten und gallertartiges Acetal sich auszuscheiden begann, wurde filtrirt. Im Filtrate waren nach dem Erkalten jetzt nur durchscheinende gallertartige Massen bemerkbar. Diese machten den überwiegenden Bestandtheil (*A*) des rohen Benzoals aus und trockneten nach dem Abpressen von der alkoholischen Lösung an der Luft zu einem weissen Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 178—199½° C. gefunden wurde; nach nochmaligem Abwaschen mit Alkohol und starkem Auspressen schmolz dieses Benzoal grösstentheils bei 182—197°, einzelne Partikelchen waren jedoch erst bei 201·5° C. vollkommen klar geschmolzen.

Die gleich nach dem Abfiltriren abgeschiedenen, mit etwas gallertartiger Substanz verunreinigten Nadeln wurden nochmals in heissem Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen schieden sich dann nur Nadeln aus, die gallertartige Verbindung blieb in Lösung. Dieses in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirte Benzoal (*B*) schmolz bei 220—226° C., und als die Schmelzpunktbestimmung in demselben Röhrchen wiederholt wurde, bei 218—220° C. Es lag in diesem Präparate möglicher Weise dasselbe Benzoal vor, welches ich aus den von der Sorbose abgepressten Syrupen erhielt und von dem ich weiter unten Erwähnung thun werde.

Bisher hatte ich es in nicht zureichender Menge, um über dessen Natur näheren Aufschluss gewinnen zu können. Ich habe desshalb in diesen Ferien eine grössere Partie Sorbose hydrogenisirt und in das rohe Benzoal verwandelt, bisher jedoch

[1] In der Folge wurde das Auskochen mit Alkohol und auch das Ausschütteln mit Äther unterlassen und die nach Ausfällung der Hauptmenge des Natriumsulfats filtrirte Lösung sofort zur Syrupconsistenz verdampft und zur Darstellung des Benzoals verwendet.

nicht Zeit gefunden, dasselbe weiter zu verarbeiten; hätte daher auch meine heutige Mittheilung lieber für eine spätere Zeit zurückgehalten, wenn nicht die neueste Publication der Herren C. Vincent und Delachanal[1] — auf die ich durch eine im 14. Heft der Berichte der „Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin", welches mir zu Anfang dieses Monates zukam, enthaltene Correspondenz aufmerksam gemacht wurde — mich für das Gegentheil gestimmt hätte.

Das aus heissem Alkohol gallertartig ausgeschiedene Benzoal (*A*) wurde durch Erhitzen mit schwach angesäuertem Wasser zersetzt, die Lösung vom Benzaldehyd getrennt und in der vorerwähnten Weise weiter verarbeitet.

Das Resultat war dieselbe gallertartige Substanz, in nichts von der direct aus dem Safte der Vogelbeeren erhaltenen verschieden. Diese durch Hydrogenisiren der Sorbose erhaltene Substanz wurde nun in der bereits erwähnten Weise in das Acetylderivat umgewandelt, und dieses krystallisirte in denselben säulen- oder nadelförmigen Krystallen,[2] wie das auf Seite 568 erwähnte, zeigte denselben Schmelzpunkt (100·2°) und stimmte auch in anderen Punkten mit demselben vollkommen überein.

Es wäre somit der indirecte Beweis geliefert, dass die Sorbose, welche sich durch Hydrogenisation in die gallertartige Substanz so leicht umwandeln lässt, auch aus dieser letzteren, und zwar durch Oxydation entsteht.

Angesichts des Umstandes, dass auf so verschiedenen Wegen immer nur diese gallertartige Substanz erhalten wurde, wäre wohl die Ansicht gerechtfertigt gewesen, dass dieselbe von dem Sorbit Boussingault's verschieden ist. Und in der That ist sie verschieden, aber doch mit Sorbit sehr nahe verwandt, und zwar, wie ich anzunehmen Grund habe, entweder der wasserfreie Sorbit oder ein zwischen diesem und dem in Nadeln krystalli-

---

[1] Compt. rend. 111, 51—53.

[2] In den beim Umkrystallisiren des Rohproductes resultirenden Zwischenfractionen konnten mitunter zwischen den Nadeln sechsseitige Plättchen beobachtet werden. Diese letzteren konnte ich jedoch bisher nicht von den Nadeln trennen. Ich hoffe jedoch, dass mir dies später, wenn ich die Acetylverbindung in grösserem Massstabe werde erhalten haben, doch gelingen werde.

sirten stehendes intermediäres Hydrat. Diese Frage endgiltig zu entscheiden, ist zwar bei den unerquicklichen Eigenschaften dieses Körpers keine leichte Aufgabe, aus dem Nachfolgenden wird man jedoch ersehen, dass diese Ansicht nicht ohne Berechtigung ist.

In der letzten Zeit ist es mir nämlich doch gelungen, krystallisirten Sorbit zu erhalten, und einmal im Besitze desselben konnte ich auch durch Einführung eines Kryställchens in syrupdicke Lösungen meines gallertartigen Sorbits dieselben zum Krystallisiren bringen.

Zur Zerlegung des Benzoals habe ich mich anfänglich an die Vorschrift der Herren C. Vincent und Delachanal gehalten, d. h. sehr verdünnte Schwefelsäure in Anwendung gebracht; da ich jedoch die später nöthige Entfernung der Schwefelsäure lästig fand, so habe ich andere Säuren, Salz- und Salpetersäure versucht, und als ich gefunden, dass dieselben ebenso wirksam sind, Versuche angestellt, wie weit man mit dem Säurezusatz heruntergehen kann. Schliesslich bin ich bei folgendem Verhältniss stehen geblieben: 10 Theile Benzoal, 30 Theile Wasser, 1 Theil 5%iger Salpetersäure.[1] Bei Einhaltung dieses Verhältnisses ist die Zerlegung des Benzoals nach halb- bis einstündigem Kochen, je nach der angewandten Menge Benzoals, beendet und man braucht dann nur den Benzaldehyd mittelst Wasserdampf abzudestilliren und die rückständige Flüssigkeit in gelinder Wärme zur Syrupconsistenz einzudampfen. Ein Entfernen der so äusserst geringen Menge Salpetersäure ist für die meisten Zwecke überflüssig, ebenso auch der geringen Menge der Benzoësäure, dieser letzteren besonders dann, wenn man, wie ich dies in letzter Zeit gethan habe, mit Alkohol oder mit Kalihydratlösung gewaschenes Benzoal verwendet, wo alsdann nur äusserst geringe Mengen von Benzoësäure in der Sorbitlösung, nach Abdestilliren des Benzaldehyds vorhanden sind. Selbstverständlich steht nichts im Wege, um durch Waschen des auskrystallisirten Sorbits mit Alkohol, eben sowohl die Spuren von Salpetersäure, wie auch jene der Benzoësäure vollkommen zu entfernen und durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist ein vollkommen reines Präparat zu erhalten.

[1] Einen Zusatz von Benzaldehyd fand ich für überflüssig.

Als ich in der vorerwähnten Weise eine Partie Benzoals welches mit Kalihydratlösung gewaschen war, zerlegte, war die zur Syrupconsistenz eingedampfte Lösung schon über Nacht zum grossen Theil krystallisirt und erstarrte im Laufe des Tages vollends zu einer krystallinischen Masse. Durch Einführung einer Spur von dieser Krystallmasse in syrupdicke Lösungen meines gallertartigen Sorbits konnten dann auch diese leicht zum Krystallisiren gebracht werden. Aber selbst ohne diesen Behelf, als ich einen Theil des gallertartigen Sorbits mit Wasser, dem eine geringe Menge Salpetersäure, etwa in dem Verhältniss wie für die Zerlegung von Benzoal, zugesetzt wurde, einige Zeit erhitzte, krystallisirte dann die zur Syrupconsistenz (unter gewöhnlichem Luftdrucke) eingedampfte Lösung nach einigen Tagen vollständig.

Es konnte also die vorige gallertartige Ausscheidung nicht durch eine etwaige Verunreinigung bedingt sein, da die Spur Salpetersäure dieselbe doch unmöglich hätte beseitigen können, vielmehr muss ich annehmen, dass in diesem letzteren Falle die spätere Krystallisation des Sorbits in der hydratisirenden Wirkung der sehr verdünnten Salpetersäure ihren Grund hatte. Es wäre somit die Natur meines gallertartigen Körpers aufgeklärt und demnach auch die Sorbose als das Oxydationsproduct des Sorbits gekennzeichnet.

Zum Schlusse möchte ich noch einer Beobachtung Erwähnung thun, auf die ich in einer späteren Mittheilung ausführlicher zurückkommen werde.

Nachdem ich die Meunier'sche Benzoalmethode an meiner gallertartigen Substanz und den Extracten aus frischem Safte in Anwendung gebracht hatte, versuchte ich dieselbe auch an den von der Sorbose abgepressten Syrupen, aus welchen keine Sorbose mehr abscheidbar war. Als ich nun ein solches Product, welches aus den im Jahre 1880 gesammelten grösseren und helleren Früchten stammte,[1] mit Alkohol extrahirte und den nach Abdunstung des Alkohols erhaltenen Syrup mit Schwefel-

[1] Aus der auf S. 565 in der Anmerkung mit A_1 bezeichneten Flüssigkeit.

säure und Benzaldehyd zusammenbrachte, erhielt ich ein Benzoal, welches sich total verschieden von jenem erwies, welches ich aus frischen Säften erhielt.

Während nämlich das letztere aus den verschiedensten Lösungsmitteln sich immer gallertartig ausschied, krystallisirte das erstere aus heissem Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln aus. Dieses Benzoal liess sich zudem in zwei verschiedene Körper durch successive Behandlung mit heissem Alkohol zerlegen: in einen in heissem Alkohol leichter und einen darin nur äusserst wenig löslichen Antheil.

Das rohe Benzoal schmolz nach dem Waschen mit Alkohol zwischen 184—205° C.

Nach Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz das leichter lösliche bei 224—229° C., und nachdem dasselbe nochmals aus heissem Aceton, in welchem es etwas leichter löslich ist als in Alkohol und aus welchem es sich besonders schön ausscheidet, krystallisirt war, stieg der Schmelzpunkt auf 230—231·5° C.

Der in heissem Alkohol schwerer lösliche Antheil schmolz bei 229—236° C.

Als diese Benzoale mit schwach angesäuertem Wasser erhitzt wurden, ging das erstere schnell in Lösung, während auf das letztere auch stundenlanges Kochen anscheinend ohne Einwirkung war. Als die aus ersterem erhaltene Lösung von dem regenerirten Benzaldehyd befreit und mit Baryumcarbonat die Schwefelsäure abgeschieden war, wurde eingedampft und der syrupöse Rückstand mit nahezu absolutem Alkohol in der Wärme extrahirt. Beim Erkalten schieden sich zunächst Öltropfen aus, nach einigen Tagen waren jedoch dieselben in durchsichtige, derbe Krystalle umgewandelt, welche dem Anscheine nach rhombische Blättchen vorstellen. Auch aus Wasser, in welchem dieser Körper übrigens sehr leicht löslich ist, konnten solche tafelförmige rhombische Krystalle erhalten werden.

Der aus Alkohol krystallisirte und nach dem Zerreiben mehrere Tage im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrte Körper schmolz bei 72—74° C., ein von anderer Darstellung[1] herrührender bei 72·5—74° C.

[1] Unter Anwendung von Salpetersäure.

Diese Schmelzpunkte, wie auch jene der Benzoale, möchte ich übrigens so lange als nicht endgiltige bezeichnen, bis ich den Körper, welcher, nebenbei bemerkt, mitunter aus dem syrupösen Zustande durchaus nicht zum Krystallisiren zu bringen war, in grösserer Menge dargestellt und eingehender werde untersucht haben.

Dass in diesem Körper, welcher einen rein süssen Geschmack besitzt, ein mehratomiger Alkohol vorliegt, ist wohl angesichts der Benzoalbildung nicht zu bezweifeln; ob derselbe jedoch mit den bisher bekannten sechsatomigen Alkoholen isomer oder homolog oder auch anderwertig ist, muss erst eine weitere Untersuchung zeigen, deren Verfolg ich mir vorbehalte.

XXVI. SITZUNG VOM 11. DECEMBER 1890.

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung von Herrrn Vincenz v. Giaxa, Professor an der k. k. nautischen Schule in Lussinpiccolo: „Theoretische Formel für die Gangbestimmung astronomischer Regulatoren“ vor.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, welches die Aufschrift trägt: „Heilung der Amblyopie und Amaurose“, von Dr. Johann Hirschkron in Wien.

Das w. M. Herr Prof. Emil Weyr überreicht eine Abhandlung: „Über Raumcurven sechster Ordnung vom Geschlechte Eins.“ (Erste Mittheilung.)

Ferner überreicht Herr Prof. Weyr eine Arbeit des Herrn Theodor Schmid in Linz: „Über Berührungscurven und Hülltorsen der windschiefen Helikoide und ein dabei auftretendes zwei-zweideutiges Nullsystem.“

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, legt einen zweiten vorläufigen Bericht vor über die von ihm im Sommer d. J. an 22 Stationen ausgeführten erdmagnetischen Messungen, welche einen Theil der auf Kosten der kais. Akademie der Wissenschaften unternommenen neuen magnetischen Aufnahme Österreichs bilden.

XXVII. SITZUNG VOM 18. DECEMBER 1890.

Der Secretär legt den eben erschienenen 57. Band der Denkschriften vor.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Zur Theorie der regulären Kettenbrüche.“

Der Secretär legt eine Abhandlung von Herrn Dr. Theodor Gross, Privatdocent an der technischen Hochschule in Berlin, vor, betitelt: „Chemische Versuche über den Schwefel“.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung des Herrn Prof. G. v. Niessl in Brünn, betitelt: „Bahnbestimmung des grossen Meteors vom 17. Jänner 1890.“

Das w. M. Herr Director E. Weiss spricht über den Kometen, den der Assistent der Wiener Sternwarte Herr R. Spitaler in den Morgenstunden des 17. November d. J. entdeckte.

Herr Prof. Dr. J. M. Pernter überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Die Windverhältnisse auf dem Sonnblick und einigen anderen Gipfelstationen.“

Herr Dr. Gustav Kohn, Privatdocent an der Wiener Universität, überreicht eine Abhandlung: „Über einige projective Eigenschaften der Poncelet'schen Polygone.“

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität zu Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über eine Consequenz der Poisson-Mosotti'schen Theorie.“

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XCIX. BAND. ABTHEILUNG III.

JAHRGANG 1890. — HEFT I BIS X.

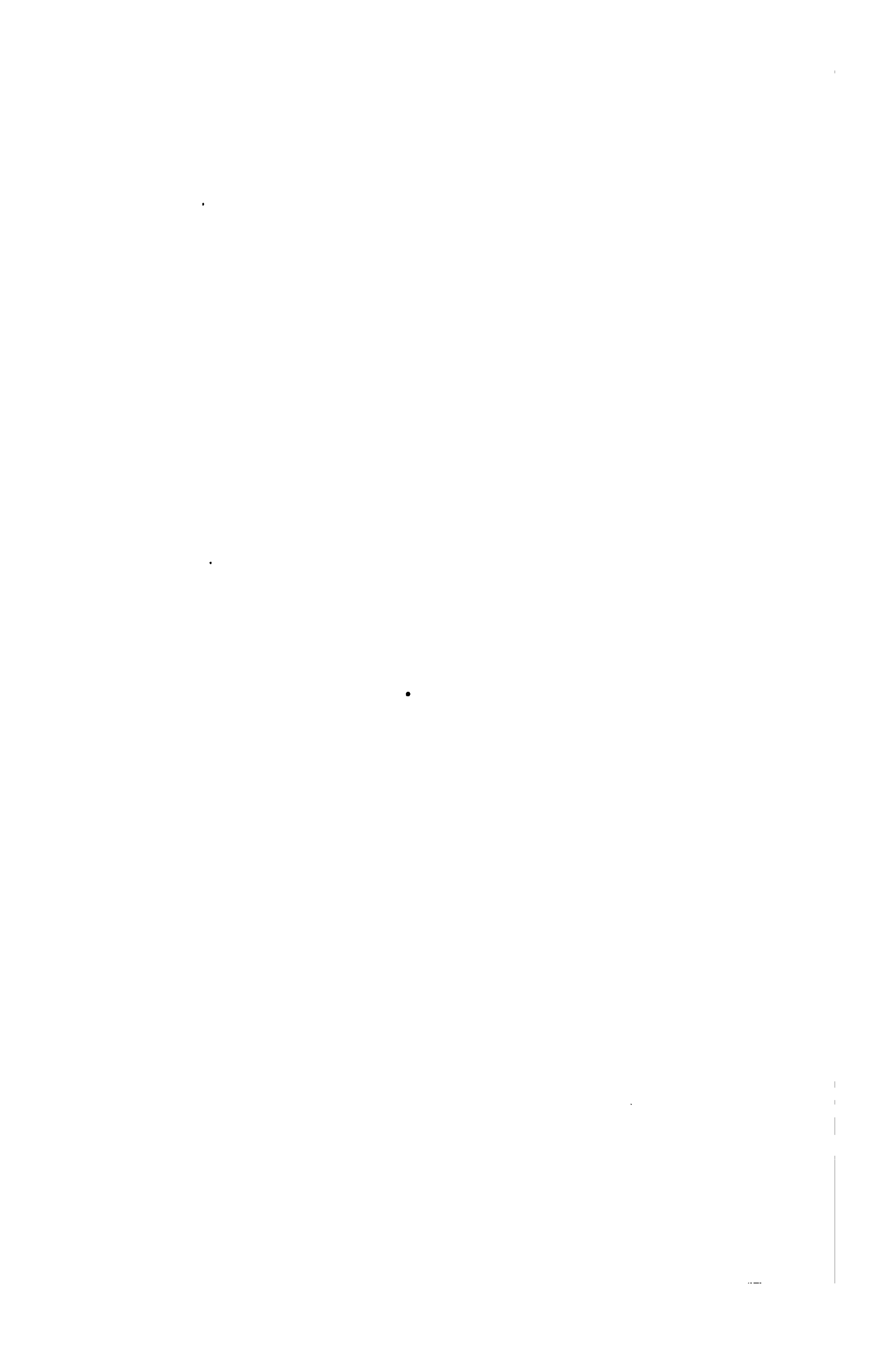
(Mit 27 Tafeln.)

WIEN, 1891.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.



INHALT.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. I. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie, des Menschen und der Thiere; sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrer-Bildungsanstalt in Linz übersendet eine vorläufige Mittheilung über neue Gallmilben.

Der Vorsitzende, Herr Hofrath Prof. J. Stefan überreicht eine Mittheilung: „Über elektrische Schwingungen in geraden Leitern."

Herr Dr. James Moser überreicht zwei Arbeiten aus dem physikal.-chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien, und zwar:

1. „Elektrische Schwingungen in luftverdünnten Räumen ohne Elektroden."
2. „Über die Leitungsfähigkeit des Vacuums."

Über Wechselbeziehungen zwischen dem grossen und kleinen Kreislaufe

von

Prof. Dr. **Philipp Knoll.**

(Mit 5 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. December 1889.)

Nachdem Ludwig und Thiry den Nachweis geführt, dass bei elektrischer Reizung des Halsmarkes, sowie bei Erstickung die Arterien des Rumpfes und der Extremitäten sich verengen, herrschte die Ansicht, dass die Erregung des vasomotorischen Centrums in der Oblongata auf das Lumen aller kleinen Arterien, wenn auch auf die einzelnen Gefässgebiete in verschiedenem Maasse einwirke, wohl ziemlich allgemein vor. Eine Einschränkung erfuhr diese Ansicht zunächst durch die Angabe Heidenhain's und Grützner's, dass die reflectorische Erregung der Vasomotoren nur an den vom Splanchnicus versorgten Gefässen eine Verengerung, an den Haut- und Muskelgefässen dagegen eine Erweiterung bedinge, und Dastre und Morat führten dann weiter aus, dass auch bei der Erstickung sich die Hautgefässe erweitern, während die Gefässe des Splanchnicusgebietes sich verengen. War hiemit schon dem Gedanken Raum gegeben, dass ähnliche Verhältnisse sich auch an anderen Gefässgebieten würden nachweisen lassen, und dass hierin eine Art von regulatorischer Einrichtung zu suchen sei, welche einer allzugrossen Überfüllung des linken Herzens bei Erregung der Vasomotoren vorbeugt, so musste dieser Gedanke eine Bekräftigung erhalten, als ich den Nachweis führte, dass auch die Arterien des centralen Nervensystems sich an der reflectorisch oder durch Dyspnoe oder Hirnanämie bedingten Verengerung der Arterien nicht betheiligen. Für die Dyspnoe behauptet Hürthle für diese Gefässe neuer-

dings sogar, wie Dastre und Morat für die Hautgefässe, eine active Erweiterung, und wenn ich auch gegenüber dieser Angabe gewisse Bedenken hinsichtlich der Versuchsanordnung nicht unterdrücken kann, da die Dyspnoe „bei allen Versuchsthieren durch Zuhalten von Mund und Nase erzeugt wurde",[1] womit eine Reihe von Nebenumständen in den Versuch eingeführt wurde, so erscheint mir dieselbe doch mit Rücksicht auf die Beobachtung von François-Franck, der zufolge die Kopfgefässe bei Reizung der Nasenschleimhaut sich erweitern,[2] als muthmasslich zutreffend.

Jedenfalls geht aus den angeführten Angaben, sowie aus jenen Falkenheim's und Naunyn's,[3] sowie Gaertner's und Wagner's[4] hervor, dass die Arterien des centralen Nervensystems bei der in den angegebenen Weisen erfolgenden Erregung der Vasomotoren sich nicht verengern.

Auf die Wichtigkeit dieser Einrichtung mit Rücksicht auf die bedrohlichen Folgen der Hirnanämie einerseits und der Häufigkeit unmittelbarer und reflectorischer Erregung des Vasomotorencentrums in der Oblongata anderseits, habe ich bei Mittheilung jener Thatsache verwiesen und darauf aufmerksam gemacht, dass darnach das mächtige Unterleibsgefässgebiet gewissermassen als ein Reservoir erscheint, von dem aus der Blutgehalt anderer Gefässgebiete geregelt wird.[5]

Von dieser Erfahrung ausgehend, musste ich mir aber, als ich vor zwei Jahren begann, mich mit den Verhältnissen im kleinen Kreislaufe zu beschäftigen, die Frage vorlegen, wie sich diese bei Erregung des Vasomotorencentrums in der Oblongata, beziehungsweise bei Verengerung der Arterien im Unterleibe

---

[1] Beiträge zur Hämodynamik. Dritte Abhandlung. Untersuchungen über die Innervation der Hirngefässe. Pflüger's Archiv, Bd. 44, S. 592.

[2] Contribution à l'étude expérimentale des névroses reflexes d'origine nasale. Archives de physiologie norm. et pathol., 1889, S. 552.

[3] Über Hirndruck. Archiv für exper. Pathol., Bd. 22, S. 261.

[4] Über den Hirnkreislauf. Wiener med. Wochenschrift, 1887, Nr. 19 und 20.

[5] Über die Druckschwankungen in der Cerebrospinalflüssigkeit und den Wechsel in der Blutfülle des centralen Nervensystems. Diese Berichte, Bd. 93, III. Abth., Mai 1886, S. 253, 254.

gestalten. Auch bei den Lungen musste eine Betheiligung ihrer Arterien an jener Verengerung an und für sich zu den schwersten Störungen (durch Dyspnoe) führen, worauf schon Waller verwiesen hat, dieselbe musste aber überdies noch durch das damit geschaffene Hinderniss für den Abfluss des Blutes aus dem rechten Herzen die folgenschwersten Rückwirkungen auf die Venen des grossen Kreislaufes ausüben.

Meine von diesen Erwägungen ausgehenden Versuche waren bereits in allem Wesentlichen abgeschlossen, als der Akademie der Wissenschaften in Wien meine Abhandlung über den Blutdruck in der Arteria pulmonalis bei Kaninchen und seine respiratorischen Schwankungen vorgelegt wurde,[1] und die Veröffentlichung derselben verzögerte sich nur aus äusseren Gründen bis jetzt. Die Versuche wurden hauptsächlich an Kaninchen durchgeführt, nebstbei aber an einer Anzahl von Hunden festgestellt, dass die Erscheinungen an diesen Thieren bei reflectorischer und dyspnoischer Vasomotorenreizung, abgesehen von einem später noch hervorzuhebenden Umstande, ebenso ablaufen, wie bei Kaninchen.

Die Verzeichnung der Blutdruckverhältnisse erfolgte in der in meiner oben angeführten Abhandlung angegebenen Weise, und zwar bei Kaninchen unter Erhaltung der Rippenfellsäcke, theils an unvergifteten oder schwach chloralisirten, spontan athmenden Thieren, theils an curarisirten, künstlich ventilirten. Die Erregung der Vasomotoren geschah theils durch Reizung sensibler Nerven, theils durch Dyspnoe, theils durch Verschluss der Hirnarterien. Die Verzeichnung der Kreislaufsverhältnisse erfolgte zumeist durch das Quecksilbermanometer, doch wurde in einer nicht wesentlich kleineren Versuchszahl auch das Hürthle'sche Gummimanometer behufs genauerer Beobachtung der Veränderungen des Herzschlages verwendet. Da in letzterem Falle aber die kleinen Veränderungen im Drucke der Pulmonalis, die in dieser Versuchsreihe zu berücksichtigen waren, sich der Beobachtung entziehen können, so wurden bei Beurtheilung der Blutdruckverhältnisse lediglich die mit dem Quecksilbermanometer angestellten Versuche in Rechnung gezogen.

---

[1] Diese Berichte, Bd. 97, Abth. III, Juli 1888, S. 207.

Seitdem Badoud unter Fick's Leitung den Einfluss des Hirns auf den Lungenkreislauf zu ermitteln suchte, wobei er sich der schon vor ihm von Chauveau und Faivre verwendeten Methode bediente, die Druckverhältnisse in der Pulmonalis aus den Schwankungen des Druckes im rechten Ventrikel zu erschliessen, welche mittels eines in denselben von der Vena jugularis externa sinistra aus eingeführten Rohres verzeichnet werden, seitdem sind von verschiedenen Beobachtern nach verschiedenen Methoden Versuche über die Innervation der Lungengefässe angestellt worden. Wird von den Versuchsergebnissen Badoud's abgesehen, hinsichtlich deren Deutung ich mich im Wesentlichen Th. Openchowski[1] anschliessen muss, so lassen sich als wesentliche gemeinsame Resultate der betreffenden Beobachtungen anführen, dass irgend ein erheblicherer Tonus der Lungenarterien nicht besteht, und dass der Druck im kleinen von dem im grossen Kreislaufe innerhalb weiter Grenzen sich unabhängig erweist. In Bezug auf die Hauptfrage aber, ob bei der Erregung der Vasomotoren des grossen Kreislaufes Zeichen einer activen Veränderung im Lumen der Gefässe des kleinen Kreislaufes zu finden sind, besteht seit einer Reihe von Jahren ein Widerspruch zwischen Lichtheim[2] einer- und Waller[3] und Openchowski (a. a. O.) anderseits, indem ersterer durch den Umstand, dass bei Dyspnoe während Abklemmung der Brustaorta der Druck in der Lungenarterie erheblich steigen kann, während er in der Carotis „nicht unerheblich herabgedrückt wird“ (a. a. O. S. 50), „die Existenz von vasomotorischen Nerven der Lungengefässe für erwiesen“ hält, während Waller aus den vergleichenden Druckmessungen am linken und rechten Vorhofe während der Halsmarkreizung allein, sowie bei Verbindung derselben mit einem Auspressen der Unterleibsvenen den Schluss zieht, dass diese Reizung eine Verengerung der kleinen Lungenarterien nicht bewirke (a. a. O. S. 529 und 532) und Open-

1 Über die Druckverhältnisse im kleinen Kreislaufe. Pflüger's Archiv, Bd. 27, S. 234.

2 Die Störungen des Lungenkreislaufes und ihr Einfluss auf den Blutdruck. Berlin 1876.

3 Die Spannung in den Vorhöfen des Herzens während der Reizung des Halsmarkes. Du Bois-Reymond's Archiv, 1878, S. 525.

chowski die bei Reizung der Vasomotoren des grossen Kreislaufes im kleinen Kreislaufe zu beobachtenden Drucksteigerungen nicht auf eine Contraction von Lungengefässen, sondern theils auf den vermehrten Blutzufluss zum rechten Herzen von den Körpervenen her, theils wie bei dem eben angeführten Versuche Lichtheim's auf ein Erlahmen der Thätigkeit des linken Ventrikels und eine dadurch bedingte Stauung des Blutes im linken Vorhofe und in den Lungen bezieht (a. a. O. S. 254, 255).

Eine Zwischenstellung nimmt Hofmokl ein, der es unentschieden lässt, ob es sich bei den bei centrifugaler Ischiadicuserregung eintretenden „kaum merklichen" Drucksteigerungen in der Arteria pulmonalis „nur um eine Fortpflanzung eines Partialdruckes vom grossen auf den kleinen Kreislauf, oder aber um die Wirkung einer selbstständigen Contraction der kleinen Lungenarterien handelt, die für alle Fälle nur sehr unbedeutend sein kann".[1] Aber auch durch die letzten Arbeiten auf diesem Gebiete erscheint jene Frage nicht endgiltig beantwortet.

François-Franck (a. a. O. S. 555) konnte wohl bei Verwendung des sonst gebräuchlichen Verfahrens zur Bestimmung des Druckes in der Arteria pulmonalis eine Betheiligung der Lungengefässe an der durch Reizung der Nasenschleimhaut hervorgerufenen Zusammenziehung der Arterien nicht feststellen, glaubt aber, aus dem Vergleiche „des Rückflusses an der Tricuspidalis, bei einem Thiere, dem man die rechte Auriculo-Ventricularklappe durchschnitten, vor, während und nach der Nasenreizung" für die Fälle mit genügend entwickelter Empfindlichkeit der Nasenschleimhaut eine Betheiligung der Lungengefässe an der Zusammenziehung annehmen zu dürfen, da er in zwei Fällen, bei denen die Nasenschleimhaut entzündet und sehr empfindlich war, einen gesteigerten Rückfluss an der Tricuspidalis feststellen konnte. Gegenüber den sehr aphoristisch gehaltenen Bemerkungen François-Franck's über diesen Punkt ist aber zu betonen, dass nicht ersichtlich ist, inwieweit bei diesem „gesteigerten Rückflusse" etwa die in jenen beiden Fällen gleichzeitig beobachteten „Erscheinungen der Erstickung" betheiligt

---

[1] Untersuchungen über die Blutdruckverhältnisse im grossen und kleinen Kreislaufe. Wiener medicinische Jahrbücher, 1875, S. 316, 317.

waren, namentlich eine Lähmung des linken Herzens in Folge der Erstickung, und dass unter diesen Umständen das negative Ergebniss der anderen Fälle nur umso mehr ins Gewicht fällt.

Bradford und Dean, die in einer anscheinend vorläufigen Mittheilung[1] über eine an Hunden bei gleichzeitiger Verzeichnung der Blutdruckschwankungen in der Carotis und in einem an den linken unteren Lungenlappen herantretenden Zweige der linken Lungenarterie durchgeführten Versuchsreihe die Wirkungen der Dyspnoe, ferner der Reizung des Rückenmarkes, dann eines peripheren Splanchnicus-, sowie eines centralen Ischiadicus- und Vagusstumpfes und endlich der hinteren und vorderen Wurzeln der oberen Dorsalnerven auf den Lungenkreislauf geprüft haben, kommen zu dem Schlusse, dass die Lungengefässe mit vasomotorischen Fasern versehen sind, welche das Rückenmark mit den vorderen Wurzeln der oberen Dorsalnerven verlassen. Dieser Schluss wird aus folgenden Versuchsergebnissen abgeleitet:

1. Compression der Aorta thoracica ruft nur bei einer 10 Secunden überschreitenden Dauer eine geringe Steigerung des Druckes in der Arteria pulmonalis hervor, und zwar in einem angeführten Falle um 3 *mm* Hg.

2. Ebenso ruft die Reizung des peripheren Splanchnicus- oder Rückenmark- oder centralen Ischiadicusstumpfes nur geringe Drucksteigerungen in der Pulmonalis hervor, die etwa ein Einundzwanzigstel bis ein Achtzehntel der gleichzeitig in der Aorta sich vollziehenden Druckerhöhungen betragen.

3. Bei Reizung des centralen Vagusstumpfes, der „hinteren Fläche des Rückenmarkes", des centralen Stumpfes einer hinteren Wurzel, der „oberen Nerven" und des „oberen Theiles" der in der Höhe des siebenten Dorsalnerven vom Rückenmarke abgetrennten Medulla oblongata ist die in der Pulmonalis zu beobachtende Drucksteigerung wohl nicht absolut, aber im Verhältnisse zu jener in der Aorta beträchtlicher, indem sie ein Zehntel bis ein Achtel der letzteren beträgt.

4. Bei Asphyxie steigt der Druck in der Aorta und Pulmonalis beträchtlich, die Drucksteigerung in letzterem Gefässe hält

---

[1] The innervation of the pulmonary vessels. Proceedings of the royal society. Vol. XLV, N° 277, p. 369. Überreicht am 13. Februar 1889.

aber länger an, „so dass, während der Aortendruck jäh absinkt, der Pulmonalisdruck auf seinem höchsten Punkte sein kann“ (a. a. O. S. 376).

5. Auch die Reizung der vorderen Wurzeln der oberen Dorsalnerven ruft nur eine geringe Erhöhung des Druckes in der Pulmonalis hervor, etwa um 3—4 *mm* Hg, der Druck in der Aorta erhöht sich aber dabei gleichzeitig entweder nur mässig, um 10—40 *mm* Hg, oder wohl auch gar nicht. „Wenn wir vom siebenten zum zweiten Nerven übergehen, vermindert sich das Ergebniss ihrer Reizung auf den Druck in der Aorta, wenn wir von unten nach aufwärts gehen, und die oberen Nerven können sogar ein Sinken des Druckes im grossen Kreislaufe bedingen. Anderseits scheint die Wirkung auf den Druck in der Pulmonalis zu wachsen, wenn wir von unten herauf gehen. Daraus können wir schliessen, dass die vasoconstrictorischen Fasern für die Lunge das Rückenmark mit den Wurzeln des zweiten bis siebenten Dorsalnerven verlassen“ (a. a. O. S. 375).

„Natürlich wird die Einwendung gemacht werden, dass die Wirkungen gering sind, und unzweifelhaft sind sie dies, aber wenn wir in Betracht ziehen, dass ungeheure Veränderungen im Aortendrucke so ausserordentlich geringe Wirkungen hervorrufen, so ist es klar, dass, gering wie diese Wirkungen sind, sie schliesslich doch zeigen, dass sie von der Zusammenziehung der Lungengefässe abhängig sind und nicht von einer passiven Wirkung von den leichten Steigerungen im Aortendrucke“ (a. a. O. S. 376).

Nun ist wohl ein abschliessendes Urtheil über die Behauptungen von Bradford und Dean auf Grund ihrer vorliegenden Mittheilung, welche weder hinsichtlich der Zahl noch des Ablaufes der einzelnen Versuche und insbesondere hinsichtlich der etwaigen gleichzeitigen Veränderungen des Herzschlages etwas erkennen lässt, nicht möglich, doch muss ich jetzt schon gegenüber ihrer Schlussfolgerung folgende Bedenken geltend machen.

Es scheint mir nicht statthaft, eine Verhältnisszahl zwischen der Erhöhung des Aortendruckes und der durch Rückstauung vom linken Herzen her bedingten Drucksteigerung in der Pulmonalis aufzustellen, da letztere wesentlich von dem Zeitraume, während welchem der Aortendruck erhöht war, und der augenblicklichen Leistungsfähigkeit des Herzens abhängt, so dass einerseits bei

leistungsunfähigem Herzen selbst eine geringe Erhöhung der Widerstände im grossen Kreislaufe zu einer merkbaren Rückstauung von Blut in den kleinen Kreislauf Anlass geben kann, während anderseits selbst eine sehr grosse Steigerung des Aortendruckes, namentlich wenn sie nur kurz dauert, bei leistungsfähigem Herzen ohne jede Erhöhung des Druckes in der Pulmonalis ablaufen kann. Die Reizung der oberen Dorsalnerven aber vermag durch die Erregung von Accelerans-Fasern, welche das Rückenmark mit den sechs oberen Dorsalnerven verlassen und durch die Rami communicantes derselben zum Brusttheile des Grenzstranges ziehen, den Herzschlag und damit den Druck in der Pulmonalis zu beeinflussen, und so lange nicht mindestens eine Interferenz der Beschleunigung des Herzschlages bei diesen Versuchen von Bradford und Dean auszuschliessen ist, kann denselben meines Erachtens eine Beweiskraft im Sinne jener Autoren nicht zugestanden werden. Bradford und Dean haben dies wohl selbst gefühlt, da sie sich, wie sie angeben, bemühten, „die Lungennerven von den Herznerven in den Zweigen des Ganglion stellatum und in dem Annulus Vieussenii zu sondern“, aber sie „waren noch nicht im Stande, die vasomotorischen Lungenfasern von den Acceleratorfasern zu sondern“ (a. a. O. S. 375 und 376).

So scheint mir schon die nähere Würdigung der von früheren Beobachtern angeführten Versuchsergebnisse dazu angethan, die Betheiligung der Lungenarterien an der durch Reizung des Vasomotorencentrums in der Oblongata erzeugten Gefässverengerung auszuschliessen. Mit Rücksicht auf die erhobenen Zweifel und Widersprüche aber dürfte die Mittheilung der Ergebnisse einer grossen, zumeist an einem anderen Versuchsthiere als dem von fast allen angeführten Beobachtern benützten Hunde durchgeführten Versuchsreihe umsoweniger als überflüssig erscheinen, als diese Ergebnisse geeignet sein dürften, so manche der Zweifel und Widersprüche zu beseitigen.

I. Die Lungengefässe betheiligen sich an dem zu periodischen Blutdruckschwankungen im grossen Kreislaufe führenden rhythmischen Wechsel des Arterientonus nicht.

Die ersten diesbezüglichen Mittheilungen rühren von Hofmokl her, der (a. a. O. S. 316) angibt, dass die beim Aussetzen der künstlichen Athmung auftretenden wellenförmigen Druckschwankungen im grossen Kreislaufe nur mit kaum merklichen Wellen im kleinen Kreislaufe einhergehen. Lichtheim aber (a. a. O. S. 30) berichtet: „Wenn im Laufe lange Zeit hindurch fortgesetzter Versuche der Carotidendruck stark absank“ und „wie dies unter ähnlichen Verhältnissen häufig eintritt, der Arteriendruck sehr langsame rhythmische Auf- und Niederschwankungen mit Druckdifferenzen von 60 *mm* und mehr macht (Traube'sche Wellen), so ist beim Lungenarteriendrucke nichts davon zu sehen“.

Ich selbst beobachtete in der Regel weder bei den spontan an künstlich ventilirten oder natürlich athmenden Thieren auftretenden, noch bei den bei Reizung der Vasomotoren sich einstellenden periodischen Blutdruckschwankungen im grossen Kreislaufe analoge Erscheinungen im kleinen Kreislaufe (Taf. II, Fig. 3; Taf. III, Fig. 3; Taf. IV, Fig. 7; Taf. V, Fig. 1, 3). Eine Ausnahme machten die nicht durch Veränderung in der Lichtung der Gefässe bedingten wellenförmigen Blutdruckschwankungen durch Interferenz der durch die Blasungen und durch den Herzschlag bedingten Veränderungen des Blutdruckes, deren Ausprägung in der Pulmonalis ich bereits in der Abhandlung über die respiratorischen Blutdruckschwankungen in der Arteria pulmonalis (a. a. O. S. 219) beschrieben habe, dann die äusserst seltenen, mit einem periodischen Wechsel in der Frequenz des Herzschlages einhergehenden grossen wellenförmigen Blutdruckschwankungen, bei denen der Wechsel der Frequenz zu leichten Schwankungen des Blutdruckes in der Arteria pulmonalis führte (Taf. II, Fig. 6, 7), die aber durchaus nicht in Parallele mit den gleichzeitigen hauptsächlich durch Veränderungen im Tonus der Arterien bedingten Wellen im grossen Kreislaufe zu bringen waren, und endlich ein Fall, in welchem die Hirnanämie zu einer anhaltenden, ausserordentlich hohen Steigerung des Druckes in

der Carotis mit wellenförmigen Schwankungen desselben geführt hatte (Taf. V, Fig. 5). Die Quelle der analogen Wellen auf der Pulmonaliscurve in letzterem Falle war aber schon dadurch angedeutet, dass diese der Carotis gegenüber etwas verspätet eintraten, die Wellen auf beiden Curven gegen einander etwas verschoben waren. Es ergab sich denn auch, dass während einer durch Compression der Aorta jenseits des Abganges der Subclavia sinistra herbeigeführten Drucksteigerung in der Carotis schon der durch Verschluss der Arteria anonyma herbeigeführte mässige Druckzuwachs in der Carotis (Taf. IV, Fig. 6) und ebenso die mässige, durch Aortencompression während Hirnanämie bedingte Drucksteigerung im grossen Kreislaufe (Taf. III, Fig. 1) regelmässig ein Ansteigen des Druckes in der Arteria pulmonalis hervorruft, dass also in der bei hohem Drucke im linken Herzen selbst bei geringen Druckzuwächsen auftretenden Rückstauung von Blut gegen das rechte Herz die Ursache für jene Ausnahme zu suchen sei.

II. Die Lungengefässe betheiligen sich an der auf reflectorischem Wege herbeigeführten Verengerung der Arterien des grossen Kreislaufes nicht.

Die erste Mittheilung über diesen Gegenstand rührt von Hofmokl her, der (a. a. O. S. 317) angibt, dass bei Reizung des Ischiadicus im grossen Kreislaufe eine Drucksteigerung von nahe 90 *mm* Quecksilber zu Stande kommen kann, während im kleinen Kreislaufe die Druckzunahme kaum merklich ist, womit die diesbezüglichen Angaben von Lichtheim (a. a. O. S. 37) in Übereinstimmung stehen.

Ich selbst beobachtete in 18 Einzelversuchen an Kaninchen bei chemischer Reizung der Nasenschleimhaut oder mechanischer Reizung der Haut, sowie bei centripetaler elektrischer Erregung sensibler Nerven an curarisirten Thieren selbst bei Drucksteigerungen in der Carotis bis zu 156 *mm* Hg, abgesehen von einem Falle, niemals eine erheblichere Druckerhöhung in der Pulmonalis (Taf. III, Fig. 8; Taf. IV, Fig. 10; Taf. V, Fig. 9), wenn nicht eine Beschleunigung des Herzschlages interferirte, die bei sensibler Reizung bei Kaninchen, deren Vagustonus durch Dyspnoe erhöht ist, allerdings nicht selten eintritt (Taf. I, Fig. 4; Taf. IV,

Fig. 11; Taf. V, Fig. 8). In der Regel war während des Ansteigens des Druckes in der Carotis eine geringe Senkung des Druckes in der Pulmonalis zu beobachten, die in den Fällen, wo nicht ein Seltenerwerden des Herzschlages interferirte, bald wieder der ursprünglichen Druckhöhe oder einer 2—3 *mm* Hg betragenden Steigerung über diese hinaus wich. Wodurch jene geringe Drucksenkung bedingt war, muss ich zunächst unentschieden lassen. Betonen muss ich aber, dass zum Erlangen des angeführten Ergebnisses vollständige Curarisirung der Versuchsthiere nothwendig ist, da das Eingreifen einer reflectorisch ausgelösten Innervation exspiratorisch wirkender Muskeln begreiflicherweise an und für sich eine erheblichere Drucksteigerung in der Pulmonalis herbeiführen kann. In dem angeführten Ausnahmsfalle aber handelte es sich um eine aussergewöhnlich lange Dauer einer (durch Einblasen von Tabakrauch in die Nase) im grossen Kreislaufe erzeugten reflectorischen Drucksteigerung, während welcher, und zwar erst nach längerem Bestande jener Drucksteigerung, ein nicht unerhebliches Anwachsen des Pulmonalisdruckes eintrat, das als ein Analogon der später zu besprechenden, durch Erlahmen des linken Vorhofes bedingten Drucksteigerungen in der Pulmonalis bei Hirnanämie zu betrachten ist. So liefert dieser Ausnahmsfall geradezu einen Anhaltspunkt dafür, dass wir in der gewöhnlich nur kurzen Dauer der reflectorischen Drucksteigerungen im grossen Kreislaufe die Ursache dafür zu suchen haben, dass diese nur ausnahmsweise eine erheblichere Rückstauung vom linken zum rechten Herzen hin bedingen.

III. Dyspnoe führt nicht zu einer Verengerung der Lungengefässe.

Hinsichtlich dieses Punktes führt Lichtheim (a. a. O. S. 44) an: „Unmittelbar nach Beginn der Athemsuspension sank in der Pulmonalarterie der Druck um 1—2 *mm*, und während er sich auf diesen niedrigen Werthen befand, hatte der Carotidendruck bereits einen sehr hohen Stand erreicht. Analog diesem Verhalten steigt der Pulmonalarteriendruck noch eine geraume Zeit hindurch an, während der Druck in der Carotis bereits im Sinken begriffen ist". Openchowski, der die Druckschwankungen im grossen und kleinen Kreislaufe gleichzeitig verzeichnete,

wozu Lichtheim die Vorrichtungen fehlten, vervollständigte diese Angaben dahin, dass eine deutliche und regelmässig auftretende Erhöhung des Druckes in der Arteria pulmonalis beim Aussetzen der künstlichen Lüftung erst mit dem Zeitpunkte des Absinkens des Druckes im grossen Kreislaufe von dem erreichten Maximum eintritt, dass bei weiter anwachsender Dyspnoe dann der Druck auch in der Pulmonalis sinkt, bei Wiederaufnahme der Athmung aber in der Regel sofort absinkt und nur mitunter eine Erhöhung um wenige Millimeter erfährt (a. a. O. S. 238).

Ich selbst habe die Wirkungen der Dyspnoe auf den kleinen Kreislauf in 56 mit dem Quecksilbermanometer an Kaninchen angestellten Einzelversuchen und ausserdem noch in einer grossen, mit dem Gummimanometer durchgeführten Versuchsreihe beobachtet, wobei in Folge wechselnder Versuchsbedingungen die Erscheinungen im grossen Kreislaufe sehr verschieden ausfielen, und habe bei curarisirten Thieren nur in einem Falle bei dem Ansteigen des Druckes in der Carotis während des Aussetzens der künstlichen Lüftung ein ausgesprochenes Ansteigen des Druckes in der Pulmonalis beobachten können.

Bei spontan athmenden Thieren, bei denen ich theils bei gleichzeitiger Durchschneidung beider Halsvagi (Taf. I, Fig. 3), theils bei Athemstillständen in Folge von Reizung des Halsvagus durch seinen eigenen Strom[1] (Taf. I, Fig. 2), theils bei sogenannter Vagus-Apnoe[2] (Taf. V, Fig. 6), also unter Umständen, wo nicht etwa die Curarewirkung eine Einwirkung der Dyspnoe auf Lungengefässnerven verdecken konnte, zuweilen sehr erhebliche dyspnoische Steigerung des Druckes im grossen Kreislaufe beobachtete, blieb der Druck im kleinen Kreislaufe dabei entweder ganz unverändert oder er erlitt nur ganz geringfügige Veränderungen, die sich stets ungezwungen aus den gleichzeitigen Veränderungen in der Innervation der Athmungsmuskeln erklären liessen. Beim Ansteigen des Carotisdruckes in Folge des allmäligen Erlöschens der spontanen Athembewegungen nach Curarevergiftung konnte sogar in der Regel ein Rückgang der unmittelbar nach der Curarisirung bei gleichzeitiger Drucksenkung in der

[1] Ph. Knoll, Beiträge zur Lehre von der Athmungsinnervation. Erste Mittheilung. Diese Berichte, Bd. 85, III. Abth., S. 282.

[2] Derselbe. Dasselbe. Dritte Mittheilung. Ebenda, Bd. 86, S. 101.

Carotis aufgetretenen Druckerhöhung in der Pulmonalis zur Norm beobachtet werden (Taf. IV, Fig. 1).

Dyspnoe in Folge des Aussetzens der künstlichen Lüftung bei curarisirten Thieren führte selbst bei Drucksteigerungen im grossen Kreislaufe bis zu 120 *mm* Hg während jener Steigerung in der Regel keine Erhöhung des Druckes in der Pulmonalis herbei (Taf. II, Fig. 1; Taf. III, Fig. 2, 4, 7, 9, 10; Taf. IV, Fig. 9; Taf. V, Fig. 1, 3). Meist konnte dabei eine leichte Drucksenkung in der Pulmonalis beobachtet werden, oft blieb der Druck in diesem Gefässe ganz unverändert, und nur in einem Falle, in welchem es während des Aussetzens der künstlichen Lüftung zu einer beträchtlichen Beschleunigung des früher verlangsamten Herzschlages kam, erhob sich der Druck in der Pulmonalis während des Ansteigens desselben in der Carotis merkbar über den früheren Stand. Selbst die ausgesprochensten Traube-Hering'schen Wellen an der von der Carotis aus aufgenommenen Curve prägten sich an der Pulmonalis nicht oder kaum merklich aus (Taf. V, Fig. 1, 3), und wenn es, bei erhaltenen Vagis, während steigenden Druckes in der Carotis zu einer Verlangsamung des Herzschlages kam, so führte diese in der Pulmonalis stets zu einer ausgesprochenen Drucksenkung (Taf. III, IV, Fig. 9). Ein deutliches Ansteigen des Druckes beobachtete ich dagegen in vielen Fällen zu Beginn des Absinkens des Carotisdruckes während der Dyspnoe (Taf. II, Fig. 1; Taf. III, Fig. 2, 7) und steiler und deutlicher noch bei Wiederaufnahme der künstlichen Lüftung (Taf. II, Fig. 1; Taf. III, Fig. 2; Taf. IV, Fig. 1). Doch war unter beiden Bedingungen die Zahl der Fälle, in denen keine wesentliche Druckveränderung erfolgte, nicht klein.

Wurde Dyspnoe bei Lähmung der Vasoconstrictoren für den grossen Kreislauf erzeugt, so war im kleinen Kreislaufe gewöhnlich nur ein allmäliges, später als in der Carotis auftretendes Absinken des Druckes, in einem Falle aber bei sinkendem Carotisdrucke ein unter Vergrösserung der Pulswellen sich vollziehendes leichtes Ansteigen desselben zu beobachten.

Nach diesen Beobachtungen ist eine Verengerung der Lungengefässe bei Dyspnoe beim Kaninchen auszuschliessen, da selbst der Ausnahmsfall, in welchem während des Ansteigens des Druckes in der Carotis bei einem curarisirten Versuchsthier auch der Druck

in der Pulmonalis wuchs, seine Erklärung in der veränderten Herzthätigkeit findet. Auch das oft zu beobachtende Ansteigen des Druckes in der Pulmonalis bei sinkendem Carotisdrucke während der Dyspnoe findet seine Erklärung, wie schon Openchowski (a. a. O. S. 250) hervorhob, in der veränderten Herzthätigkeit, indem die gleichzeitige Beobachtung des zwischen den erhaltenen Rippenfellsäcken wie in einer Nische bloss liegenden Herzens lehrt, dass der linke Vorhof hiebei stark anschwillt und sich immer schwächer und schwächer zusammenzieht und im Anschlusse hieran auch ein Anschwellen des rechten Herzens statthat, Erscheinungen, die sich aus den bekannten Beobachtungen Waller's über die Folgen der Vasoconstrictorenreizung für das Herz und dem von S. Mayer hervorgehobenen Umstande, „dass der Einfluss der localen Erstickung des Herzens sich etwas früher an der linken, als an der rechten Herzhälfte geltend macht“,[1] ausreichend erklären lassen. Das zuweilen nicht unbeträchtliche Ansteigen des Druckes in der Pulmonalis bei Wiederaufnahme der künstlichen Lüftung, das übrigens, wie ich nochmals betonen muss, eine keineswegs regelmässige Erscheinung ist, dürfte wohl vorwaltend durch die mechanischen Einflüsse der künstlichen Athmung bedingt sein, dagegen ist es mir zweifelhaft, ob durch diese Einflüsse auch das oft zu beobachtende Sinken des Druckes in der Pulmonalis nach dem Aussetzen der künstlichen Athmung zu erklären ist, wie Lichtheim und Openchowski annehmen, da diese Drucksenkung in einzelnen meiner Beobachtungen zu lange anhielt; ich muss vielmehr zunächst auch hier die Frage offen lassen, wodurch jene Drucksenkung herbeigeführt wird.

IV. Hirnanämie bedingt keine Verengerung der Lungengefässe.

Die sehr zahlreichen, in der bekannten Weise durch zeitweiligen Verschluss der Hirnarterien mittels Klemmpincetten ausschliesslich an Kaninchen von mir angestellten Versuche führten in den einzelnen Fällen zu etwas wechselnden Ergebnissen.

Unter den 47 bei Verwendung von Quecksilbermanometern an beiden Arterien angestellten Versuchen, an die sich etwa

[1] Über ein Gesetz der Erregung terminaler Nervensubstanzen. Diese Ber., Bd. 81, III. Abth., März-Heft 1880, S. 133.

ebenso viele mit dem Gummimanometer ausgeführte anreihen, befanden sich 35, in denen während des Verschlusses der Hirnarterien der Blutdruck in der Pulmonalis mehr oder minder erheblich, in einem Falle sogar um 50 *mm* Hg über die vorherige Höhe, d. i. auf nahezu das Dreifache stieg (Taf. I, Fig. 5, 6; Taf. II, Fig. 2; Taf. III, Fig. 1; Taf. IV, Fig. 4), während in den übrigen 12 Fällen höchstens ein leichtes, wenige Millimeter betragendes, im Verlaufe des Versuches nahezu oder ganz sich ausgleichendes Absinken des Druckes in der Pulmonalis zu bemerken war (Taf. II, Fig. 3, 4; Taf. III, Fig. 5; Taf. V, Fig. 7).

Innerhalb der ersten Gruppe von Fällen ging der Drucksteigerung in der Pulmonalis zwölfmal eine leichte Senkung des Druckes voraus, die, wie in der zweiten Gruppe, in den Fällen, wo die Pulswellen in diesem Gefässe nicht durch die Athemschwankungen auf den Curven verwischt erschienen, stets mit einer kenntlichen Verkleinerung der Pulswellen einherschritt. Die Drucksteigerung vollzog sich meist in Form einer ausgeprägt wellenförmigen Schwankung, hob immer erst nach dem ersten jähen Ansteigen des Druckes im grossen Kreislaufe an, und zwar in 22 von den 35 Fällen immer erst, wenn auf der Carotiscurve ein leichtes Sinken des Druckes oder eine Unregelmässigkeit des Herzschlages markirt war, während es sich in zwei Fällen, wo diese Erscheinungen auf der Carotiscurve fehlten, nur um eine geringfügige, allmälig sich vollziehende Steigerung des Druckes in der Pulmonalis handelte, und in den übrigen Fällen an der entscheidenden Stelle der Carotiscurve die Pulswellen durch die Athemschwankungen des Blutdruckes verwischt waren. In 12 Fällen hielt die Drucksteigerung in der Pulmonalis bis zur Beseitigung des Verschlusses der Hirnarterien auf dem erreichten Maximum an, in 16 der übrigen Fälle ging der Druck in dieser Arterie noch während des Eingriffes auf, in 2 Fällen unter den vorherigen Stand zurück und in 5 Fällen verharrte er auch nach dem Absinken noch bis zum Schlusse des Eingriffes auf einem etwas höheren als dem ursprünglichen Stande. Bei Beseitigung des Verschlusses der Hirnarterien erfuhr der Druck in der Pulmonalis in zwei Fällen zuerst eine leichte Senkung und stieg dann auf oder etwas über den ursprünglichen Stand; in vier Fällen stieg der Druck in der Pulmonalis, bei gleichzeitigem

Absinken des Druckes in der Carotis unter den ursprünglichen Stand, nicht unwesentlich über die ursprüngliche Höhe an, und in den übrigen Fällen kehrte er nach Beseitigung des Arterienverschlusses lediglich wieder auf das vorherige Niveau zurück.

In den 12 Fällen, in denen es während des Hirnarterienverschlusses lediglich zu einer Drucksenkung in der Arteria pulmonalis kam, trat dieselbe in der Regel gleich zu Beginn des Ansteigens des Druckes im grossen Kreislaufe unter gleichzeitig zunehmender Verkleinerung der Pulswellen rasch bis zum tiefsten Stande fortschreitend, auf. Nur in einem Falle kam es erst im Verlaufe des Eingriffes hiezu, bei gleichzeitiger plötzlicher Verkleinerung der Pulswellen und Drucksenkung im grossen und kleinen Kreislaufe (Taf. III, Fig. 5). In den übrigen Fällen war aus den in der Carotiscurve sich abspiegelnden Druckverhältnissen im grossen Kreislaufe ein Grund für das Ausbleiben der in der weitaus grössten Mehrzahl der Fälle bei Verschluss der Hirnarterien eingetretenen Drucksteigerung in der Arteria pulmonalis nicht zu entnehmen.

Was nun die in so vielen Fällen als einzige oder wenigstens erste Erscheinung bei Verschluss der Hirnarterien auftretende Drucksenkung in der Arteria pulmonalis betrifft, so muss dieselbe wohl mit der gleichzeitig bemerkbaren Abnahme des Pulsvolumens im kleinen Kreislaufe in Beziehung gebracht werden, die ihrerseits wieder in einem durch Verengerung der Kranzarterien des Herzens bewirkten Sinken der Energie des rechten Ventrikels oder in einer verminderten Füllung desselben bedingt sein kann. Die erstere Annahme ist durch die bekannten Untersuchungen v. Bezold's,[1] die ergaben, dass beim Kaninchen der Verschluss der Kranzgefässe des Herzens zuerst und vorwaltend die Energie des linken Herzens herabsetzt, was ich auf Grund eigener Versuche bestätigen muss, von vornherein unwahrscheinlich gemacht. Die unmittelbare Betrachtung lehrt denn auch, dass das rechte Herz bei Verschluss der Hirnarterien zunächst nicht anschwillt, wie dies bei einem Sinken seiner Energie der Fall sein müsste und bei Abklemmung der Arteria coronaria sinistra am linken

[1] Von den Veränderungen des Herzschlages nach Verschliessung der Coronararterien. Untersuchungen aus dem physiol. Laboratorium in Würzburg. Leipzig 1867, S. 256.

Ventrikel unter gleichzeitigem Erblassen desselben auch wahrzunehmen ist, dass der rechte Vorhof vielmehr eine allmälig zunehmende Verkleinerung erfährt, die bis zum deutlichen Hervortreten der von Waller (a. a. O. S. 523) als Folge der Halsmarkreizung beschriebenen Anschwellung des linken Vorhofes anhält.

Diese Volumsabnahme hat aber nichts Befremdliches, wenn man in Betracht zieht, dass in Folge der durch die Hirnanämie bedingten Verengerung der meisten kleinen Arterien des Rumpfes und der Extremitäten, namentlich jener der Unterleibseingeweide, das Blut in den grösseren Arterien sowie den an der Verengerung sich nicht betheiligenden arteriellen Gefässbezirken des grossen Kreislaufes und im linken Herzen stauen muss, während die Vermehrung der Widerstände für den Abfluss des Blutes aus den meisten Arterien des grossen Kreislaufes in die Capillaren an und für sich eine verminderte Füllung der Venen des grossen Kreislaufes und des rechten Herzens nach sich ziehen muss. Wohl interferirt hiebei der Umstand, dass aus den nicht verengerten Bezirken der Arterien des grossen Kreislaufes das Blut unter höherem Drucke und darum beschleunigt den betreffenden Venen und dem rechten Herzen zuströmt, was Slavjanski eingehend dargethan hat.[1] Dass dieser Umstand aber die durch die Arterienverengerung der Unterleibseingeweide geschaffenen Hindernisse für die Blutzufuhr zu den Venen, zu denen hier noch der Verschluss der Hirnarterien hinzutritt, nicht zu compensiren vermag, ist schon aus dem Steigen des Druckes in den grossen Arterien und dem linken Herzen zu erschliessen, und wird durch die unmittelbare Betrachtung des Herzens erhärtet, welche eine Volumsabnahme des rechten Vorhofes ergibt. Mit letzterer Angabe scheint allerdings die Bemerkung Waller's (a. a. O. S. 531) in Widerspruch zu stehen, dass während der Tetanisirung des Rückenmarkes sich zunächst der Umfang des rechten Vorhofes vergrössert; allein einerseits geht aus der weiteren Bemerkung, dass gleichzeitig auf der linken Seite des Herzens sich der früher beschriebene Zustand (mächtiges Anschwellen des Vorhofes) herausbildet, hervor, dass jenes zunächst sich nicht auf den

[1] Über die Abhängigkeit der mittleren Strömung des Blutes von dem Erregungsgrade der sympathischen Gefässnerven. Berichte d. k. sächs. Ges. d. Wiss. Math.-Phys. Classe 1873, S. 665.

Beginn der Halsmarkreizung bezieht und dass bei jener Vergrösserung des Umfanges des rechten Vorhofes eine Rückstauung vom linken Herzen her eingreift, anderseits ist aber auch in Betracht zu ziehen, dass bei den Versuchen Waller's in Folge der Halsmarkdurchschneidung die Unterleibsgefässe überfüllt und das rechte Herz leer waren und dass die Verengerung der vorher erschlafften Unterleibsarterien in Folge der Halsmarkreizung daher zunächst verhältnissmässig grosse Mengen von im Unterleibe angestautem Blut gegen das rechte Herz zu verdrängen musste.

Die Verkleinerung der Pulswellen aber, die sich während des Absinkens des Druckes an der Arteria pulmonalis ausgeprägt, spricht ebenso entschieden dagegen, dass jene Drucksenkung durch eine Erschlaffung der Lungenarterien bedingt ist, wie die Drucksenkung selbst gegen eine Verengerung dieser Gefässe spricht, man müsste denn annehmen, dass die Verminderung der Blutzufuhr zum rechten Herzen so gross ist, dass trotz der Verminderung der Widerstände in der Pulmonalis die Pulswellen kleiner werden müssten, beziehungsweise trotz der Steigerung der Widerstände der Druck in diesem Gefässe sinken müsste, eine Annahme, die sich jedoch mit der bei einer gewissen Dauer des Eingriffes zu beobachtenden Anschwellung zuerst des linken und dann des rechten Vorhofes nicht verträgt.

Aber auch die in der Pulmonalis später auftretende Steigerung des Druckes ist nicht auf eine durch Vasomotorenreizung bedingte Verengerung der Lungengefässe zu beziehen. Es spricht dagegen schon der Umstand, dass sie später auftritt und zumeist auch früher abläuft als die Zeichen der Vasomotorenreizung im grossen Kreislaufe, und wenn man in Betracht zieht, dass dieselbe, wie früher angeführt wurde, fast regelmässig zugleich mit den Zeichen eines gewissen Erlahmens des linken Herzens eintritt, so wird man von vornherein vermuthen müssen, dass sie Folge einer durch die Steigerung der Widerstände im grossen Kreislaufe bei sinkender Herzthätigkeit herbeigeführten unvollständigen Entleerung des linken Herzens und dadurch bedingten Rückstauung von Blut gegen das rechte Herz ist. Und die unmittelbare Betrachtung des Herzens bestätigt diese Vermuthung, da dem während der Hirnanämie auftretenden Anschwellen des rechten Ventrikels und Vorhofes, das, wie man

sich bei gleichzeitiger Verzeichnung des Blutdruckes zu überzeugen vermag, mit dem Beginne der Drucksteigerung in der Arteria pulmonalis zusammenfällt, stets ein Anschwellen des linken Ventrikels, sowie ein beträchtliches Anschwellen des linken Vorhofes vorhergeht.

Dass aber dann häufig der Druck in diesem Gefässe wieder absinkt, ehe noch der Verschluss der Hirnarterien beseitigt ist, erklärt sich daraus, dass der rechte Vorhof, wie die unmittelbare Betrachtung des Herzens lehrt, ebenso wie der linke bei einem gewissen Grade der durch die Rückstauung vom linken Herzen her bewirkten Ausdehnung immer schwächer und schwächer schlägt und zuletzt wohl auch seine Zusammenziehungen anscheinend ganz einstellt. Es tritt denn auch das Wiederabsinken des Druckes in der Pulmonalis, wie oben schon hervorgehoben wurde, fast regelmässig mit einer analogen Erscheinung an der Carotis gepaart auf. Doch muss betont werden, dass das Sinken des Druckes in der Carotis gewöhnlich weit geringfügiger ist als in der Pulmonalis und selbst ganz fehlen kann, was es wahrscheinlich macht, dass der rechte Vorhof in Folge der Ausdehnung rascher und beträchtlicher erlahmt als der weit früher anschwellende linke Vorhof. Dass aber trotz des Erlahmens der beiden Vorhöfe und trotzdem an ihnen oft keine Spur von Contraction mehr zu sehen ist, noch ausgeprägte Pulswellen an beiden Arterien verzeichnet werden, beruht darauf, dass an beiden Ventrikeln zunächst noch kräftige Systolen und Diastolen sich vollziehen. Der Umstand aber, dass, da die Saugkraft der letzteren nach den bekannten Untersuchungen von Goltz und Gaule am rechten Ventrikel eine weit geringere ist als am linken, dürfte mit dabei im Spiele sein, dass das Sinken des Druckes in Folge des Erlahmens der Vorhöfe im kleinen Kreislaufe zunächst weit ausgeprägter ist als im grossen Kreislaufe.

Die Vorgänge bei der Vasomotorenreizung durch Hirnanämie lassen sich daher folgendermassen zusammenfassen:

Die Verengerung von Arterien im grossen Kreislaufe bedingt Anschwellung des linken Herzens bei wachsendem und Abschwellen des rechten Herzens bei sinkendem Drucke in den betreffenden Gefässsystemen. An- und Abschwellen ist an den Vorhöfen am deutlichsten wahrnehmbar. Nun treten ausgeprägt

insufficiente Contractionen am linken Vorhofe bei mässiger Druckabnahme im grossen Kreislaufe auf, während das rechte Herz in Folge der Rückstauung vom linken Vorhofe her mehr und mehr anschwillt und der Druck im kleinen Kreislaufe zunimmt. An beiden Vorhöfen kommt es aber bei einem gewissen Grade der Dehnung zum Stillstande, womit ein rasches und beträchtliches Absinken des Druckes im kleinen Kreislaufe und ein geringeres Sinken des Druckes im grossen Kreislaufe verbunden ist.

Der Wechsel der Erscheinungen, der sich bei den einzelnen Versuchen an den Blutdruckcurven kundgibt, lässt sich aber wohl zur Genüge aus dem wechselnden Grade und der wechselnden Dauer der Verengerung der Gefässe im grossen Kreislaufe und der wechselnden Leistungsfähigkeit des Herzens, beziehungsweise seiner einzelnen Abschnitte erklären. Letztere spricht sich auch in dem Auftreten oder Fehlen, in der stärkeren oder schwächeren Ausprägung von Unregelmässigkeiten des Herzschlages in den einzelnen Versuchen aus.

Findet demnach die ganze, bei Hirnanämie an der Arteria pulmonalis zu beobachtende Erscheinungsreihe aus der verminderten Blutzufuhr zum rechten Herzen und der späteren Rückstauung von Blut vom linken Herzen her eine vollständig befriedigende Erklärung, so habe ich doch nicht versäumt, mir durch einen, zur Einschränkung des arteriellen Stromgebietes im grossen Kreislaufe ohne Erregung der Vasomotoren führenden Eingriff Sicherheit darüber zu verschaffen, dass unter diesen Umständen ganz analoge Erscheinungen in der Arteria pulmonalis auftreten, wie bei Hirnanämie. Dieser Eingriff ist der zeitweise Verschluss der Aorta jenseits des Abganges der Subclavia sinistra.

Auch hiebei kommt es nicht selten zunächst zu einem Absinken des Druckes in der Arteria pulmonalis; im weiteren Verlaufe des Versuches entwickelt sich dann zumeist eine Drucksteigerung in diesem Gefässe, die entweder bis zum Schlusse des Eingriffes anhält, oder noch vorher gleichzeitig mit einem leichten Absinken des Druckes in der Carotis einer Senkung auf oder unter den vorherigen Stand weicht (Taf. III, Fig. 6; Taf. V, Fig. 4). Auch hiebei interferirt oft unregelmässiger oder flatternder Herzschlag, ja selbst dauernde Drucksenkung in

der Pulmonalis bei Verkleinerung der Pulswellen kann zur Beobachtung kommen (Taf. IV, Fig. 3). Und die unmittelbare Betrachtung des Herzens lehrt, dass auch hier zunächst ein Abschwellen des rechten und Anschwellen des linken Vorhofes auftritt, doch tritt das erstere früher auf und ist stärker ausgeprägt, und das letztere entwickelt sich rascher und mächtiger als bei Hirnanämie; auch hier folgt dem Anschwellen des linken bald ein solches des rechten Vorhofes, dem Stillstande des ersteren der des letzteren. Kurz, die Übereinstimmung der Erscheinungen bei Hirnanämie und Aortencompression ist eine derartige, dass wohl kein Zweifel daran bestehen kann, dass die bei dem ersteren Eingriff an den Blutdruckcurven und am Herzen zu beobachtenden Erscheinungen sich aus der Einengung der arteriellen Strombahn im grossen Kreislaufe allein erklären lassen.

Die in diesem Abschnitte angeführten Beobachtungen lassen aber weiter die Schlussfolgerung zu, dass wir auch zur Erklärung der Erscheinungen bei reflectorischer oder dyspnoischer Vasomotorenreizung ebenso wenig eine Erweiterung, als eine Verengerung der Lungengefässe anzunehmen brauchen. Auch hier lassen sich alle Erscheinungen aus der verminderten Blutzufuhr zum rechten Herzen und der Rückstauung von Blut vom linken Herzen her erklären, und die Verschiedenheiten den Erscheinungen bei Hirnanämie gegenüber sind vollständig begreiflich, wenn man erwägt, dass bei reflectorischer Vasoconstrictorenreizung die Drucksteigerung im grossen Kreislaufe in der Regel rasch nachlässt, bei Dyspnoe aber sich weit allmäliger entwickelt als bei Hirnanämie, und hier wohl hauptsächlich in Folge des Einflusses der Dyspnoe auf das linke Herz, ebenfalls rasch nachlässt.

Bei Hunden, wo letzteres, muthmasslich weil das Herz selbst dem Einflusse der Erstickung besser widersteht, minder rasch erfolgt, ist denn auch in der Regel, wie ich in Bestätigung der Angaben von Lichtheim und Openchowski anführen muss, noch während der Drucksteigerung im grossen Kreislaufe bei Dyspnoe ein Ansteigen des Druckes im kleinen Kreislaufe zu beobachten. Weil dieses aber bei Kaninchen nicht eintritt, eignet sich dieses Versuchsthier auch besser als der Hund, um darzuthun, dass die Lungengefässe sich an der dyspnoischen Gefässverengerung nicht betheiligen.

Schlussbemerkungen.

Die in den vorstehenden Blättern mitgetheilten Beobachtungen, welche, wie ich glaube, mit Sicherheit die Betheiligung der Lungengefässe an der in einer der angegebenen Weisen herbeigeführten Gefässverengerung im grossen Kreislaufe für das Kaninchen ausschliessen, sind wohl geeignet, auch die analoge Deutung der Versuchsergebnisse am Hunde zu unterstützen und machen es in weiterer Folge wahrscheinlich, dass eine solche Betheiligung überhaupt nicht statt hat, wofür ja auch die angeführten Zweckmässigkeitsgründe sprechen. Das Vorhandensein constrictorischer Nerven für die Lungengefässe überhaupt ist aber begreiflicherweise damit nicht auszuschliessen, und es bleibt zunächst abzuwarten, inwiefern etwa eine ausführlichere Mittheilung der Versuche von Bradford und Dean doch noch einen Nachweis derselben erbringt. Wir hätten in diesem Falle anzunehmen, dass die Vasoconstrictoren der Pulmonalis bei der in der angegebenen Weise vollzogenen Erregung des vasomotorischen Centrums in der Oblongata entweder gar nicht oder die Vasodilatatoren gleichzeitig in adäquater Weise gereizt werden.

Wie wenig wahrscheinlich das letztere ist, liegt auf der Hand, und so scheint mir in den angeführten Beobachtungen ein weiterer Beweis dafür zu liegen, dass das vasomotorische Centrum in der Oblongata lediglich die Bedeutung eines vasomotorischen Centrums für bestimmte Gefässbezirke hat, dessen Wichtigkeit für die allgemeinen Kreislaufverhältnisse lediglich durch die Blutfülle des einen dieser Bezirke, der Unterleibsgefässe nämlich, bedingt wird.

Von Bedeutung scheint mir ferner auch die Thatsache, dass so mächtige Veränderungen im grossen Kreislaufe, wie unter den angegebenen Verhältnissen, ohne jede Stauung im kleinen Kreislaufe sich vollziehen können. Ein schlagenderer Beweis für die durch das Anwachsen des intracardialen Druckes bedingte Steigerung der Herzthätigkeit, die bei der Compensation der Herzfehler eine so grosse Rolle spielt, lässt sich wohl kaum erbringen. Aber auch das rasche Erlahmen des rechten Herzens beim Anwachsen des Druckes in demselben ist geeignet, so manche Erscheinung bei Herzfehlern zu erklären.

Während sich aber auf der einen Seite in Folge von Verengerung der Arterien so mächtige Veränderungen in den Kreislaufverhältnissen vollziehen können, ohne dass sich analoge Veränderungen im kleinen Kreislaufe einstellen, führen die Veränderungen in der Frequenz des Herzschlages im kleinen Kreislaufe zu gleichen Schwankungen des Blutdruckes wie im grossen Kreislaufe (Taf. I, Fig. 4; Taf. II, Fig. 5; Taf. III, Fig. 9; Taf. IV, Fig. 2, 5, 9, 11; Taf. V, Fig. 2, 8). Und gegenüber einer Angabe von Openchowski, dass die Drucksenkung bei Vagusreizung wohl im grossen, nicht aber im kleinen Kreislaufe proportional mit der Reizstärke wächst,[1] muss ich noch besonders betonen, dass ich wohl, wie Hofmokl (a. a. O. S. 315), fand, dass in den Fällen, in denen es in Folge von Vagusreizung zu diastolischem Herzstillstande kommt, der Druck in der Pulmonalis sich der Nulllinie weit stärker nähert als in der Carotis, was meines Erachtens aus dem mangelnden Tonus der Lungenarterien zu erklären ist, dass aber im Übrigen das Maass der Drucksenkung bei dyspnoischer und elektrischer Vagusreizung in beiden Arterien dem Grade der Verlangsamung des Herzschlages sich adäquat erwies. Nach Beendigung der Vagusreizung konnte ich in der Regel, und zwar selbst in solchen Fällen, wo diese Erscheinung in der Carotis nicht oder nur sehr wenig ausgesprochen war, an der Pulmonalis eine verhältnissmässig beträchtliche Steigerung des Druckes über die ursprüngliche Höhe hinaus feststellen. Da die Pulse dabei wohl seltener, aber wesentlich kräftiger ausgeprägt waren, als vor der Reizung, und das Maximum in der Pulmonalis gewöhnlich schon zu einer Zeit erreicht war, zu welcher der Druck in der Carotis sich noch tief unter der Norm befand, so dürfte diese Erscheinung wohl als Zeichen des starken Abflusses des in den Venen des grossen Kreislaufes während der Vagusreizung gestauten Blutes zu betrachten sein, der sich ja in den Arterien des grossen Kreislaufes erst etwas später bemerkbar machen kann.

Durchschneidung der Vagi während dyspnoischer Vagusreizung, sowie künstliche Lüftung oder Reizung sensibler Nerven während derselben führte mit der eintretenden Beschleunigung

[1] Das Verhalten des kleinen Kreislaufes gegenüber einigen pharmakologischen Agentien u. s. w. Zeitschrift für klin. Medicin, Bd. 16, S. 206.

des Herzschlages stets zu einer verhältnissmässig sehr beträchtlichen Drucksteigerung in der Arteria pulmonalis, was nachdrücklichst auf die Berücksichtigung dieses Umstandes bei der Beurtheilung von Blutdrucksteigerungen in diesem Gefässe verweist.

Zuletzt muss ich noch einmal auf eine früher bereits angeführte Erscheinung zurückkommen, nämlich das Ansteigen des Druckes in der Arteria pulmonalis bei Sinken des Druckes in der Carotis, nach intravenöser Injection von Curare und, wie ich hier hinzuzufügen habe, von Chloralhydrat, sowie nach Hirnanämie, welche Erscheinung ich nach Anwendung der beiden Gifte sehr häufig, wenn auch nicht regelmässig, und zwar unabhängig von einer gleichzeitigen Veränderung der Athembewegungen, nach Hirnanämie aber nur nach sehr langer Dauer oder oftmaliger Wiederholung des Eingriffes habe auftreten sehen.

Bei Injection von Curare und noch ausgesprochener von Chloral konnte ich ein Anschwellen des rechten Herzens wahrnehmen, und zwar selbst dann, wenn ich die Injection so allmälig vollzog, dass die Anschwellung nicht etwa auf die Flüssigkeitszufuhr zum rechten Herzen bezogen werden konnte. Bei den durch Lähmung des linken Ventrikels bedingten, oft sehr tiefen Drucksenkungen nach Aortencompression habe ich keine Steigerung des Druckes in der Pulmonalis nachweisen können.

Ich muss hervorheben, dass den erstgenannten drei Eingriffen eine Abschwächung des Tonus der Vasoconstrictoren des grossen Kreislaufes gemeinsam ist, will es aber ganz dahingestellt sein lassen, ob etwa hierin, d. h. in der Verminderung der Widerstände für die Bewegung des Blutes von den Arterien zu den Venen des grossen Kreislaufes die Ursache für die vermehrte Füllung des rechten Herzens zu suchen ist, so nahe eine solche Annahme auch mit Rücksicht auf den bei Verengerung der Arterien des grossen Kreislaufes beobachteten Gegenfall liegt.

Erklärung der Abbildungen.

Sämmtliche Figuren rühren vom Kaninchen her. Die mit *c* bezeichneten Curven geben den Blutdruck in der Carotis sinistra, die mit *p* bezeichneten den in der Arteria pulmonalis, die mit *r* bezeichneten die bei Verbindung der Trachea mit einem geschlossenen Luftraume verzeichneten spontanen Athmungen wieder. Mit Ausnahme der Figuren 10, Taf. III und 2, 8, Taf. IV, welche mittels des Hürthle'schen Gummimanometers verzeichnet wurden, sind alle abgebildeten Blutdruckcurven mittels Quecksilbermanometern gewonnen. Die von der Carotis gewonnenen Curven wurden der Raumersparniss halber der Abscisse auf den Abbildungen zumeist nicht unbeträchtlich genähert, die Angabe der absoluten Druckhöhen aber, als für die in Frage kommenden Verhältnisse unwesentlich, unterlassen. Sämmtliche Curven sind von links nach rechts zu lesen.

Die niederen senkrechten Striche auf der Abscisse markiren Secunden, die höheren durch eine zweite Horizontale mit einander verbundenen Striche Eintritt, eventuell Dauer eines Eingriffes.

Die im Verlaufe der Erklärungen gebrauchten Bezeichnungen *V—* und *V+* bedeuten Aussetzen und Wiederaufnahme der künstlichen Lüftung. „*HA* zu" und „*HA* auf" bedeuten Verschluss der Hirnarterien mittels Klemmpincetten und Öffnen der letzteren. „*Ao* zu" und „*Ao* auf" gibt denselben Vorgang an der Aorta thoracica jenseits des Abganges der Arteria subclavia sinistra an. *I* mit einer Zahl bedeutet Reizung mit dem Inductionsstrome bei 1 Daniell und dem durch die Ziffer bezeichneten Rollenabstand.

Tafel I.

Fig. 1. Beim ersten Zeichen *Ao* zu, beim zweiten *Ao* auf.
„ 2. Beim ersten Zeichen Reizung des Halsvagus durch seinen eigenen Strom.
„ 3. Gleichzeitige Durchschneidung beider Halsvagi.
„ 4. Beim ersten Zeichen Kneifen des Schwanzes bei einem mässig dyspnoischen Thiere.
„ 5. Beim ersten Zeichen *HA* zu, beim zweiten *HA* auf.
„ 6. Beim ersten Zeichen *HA* zu, beim zweiten *HA* auf.

Tafel II.

Fig. 1. Beim ersten Zeichen *V—*, beim zweiten *V+*.
„ 2, 3, 4. Beim ersten Zeichen *HA* zu, beim zweiten *HA* auf.
„ 5. Durchschneiden beider Halsvagi bei Dyspnoe.
„ 6, 7. Mit leichtem Wechsel der Pulsfrequenz einhergehende spontane Blutdruckschwankungen.

Tafel III.

Fig. 1. Beim ersten Zeichen *HA* zu, beim zweiten *Ao* zu, beim dritten *Ao* auf.
„ 2, 4, 7, 9, 10. Beim ersten Zeichen *V*—, beim zweiten *V*+.
„ 3. Spontane Blutdruckschwankungen.
„ 5. Beim ersten Zeichen *HA* zu, beim zweiten *HA* auf.
„ 6. Beim ersten Zeichen *Ao* zu, beim zweiten *Ao* auf.
„ 8. Vom ersten zum zweiten Zeichen Einwirkung von Chloroform auf die Nasenschleimhaut.

Tafel IV.

Fig. 1. Beim ersten Zeichen Curarisirung mit nachfolgendem Erlöschen der spontanen Athmung, beim zweiten *V*+.
„ 2. Während des Zeichens Reizung eines peripheren Vagusstumpfes *I* 10.
„ 3. Beim ersten Zeichen *Ao* zu, beim zweiten *Ao* auf.
„ 4. Beim ersten Zeichen *HA* zu, beim zweiten *HA* auf.
„ 5. Bei den Zeichen Reizung eines peripheren Vagusstumpfes *I* 8.
„ 6. Beim ersten Zeichen *Ao* zu, beim achten *Ao* auf; beim zweiten, vierten, sechsten Zeichen Abklemmen der Arteria anonyma, beim dritten, fünften und siebenten Öffnen derselben.
„ 7. Spontane Blutdruckschwankungen beim spontan athmenden Thiere.
„ 8. Beim ersten Zeichen *HA* zu, beim zweiten *HA* auf.
„ 9. Beim ersten Zeichen *V*—, beim vierten *V*+. Vom zweiten zum dritten Zeichen Injection eines halben Kubikcentimeters einer indifferenten Flüssigkeit in eine Jugularvene.
„ 10. Einwirkung von Chloroform auf die Nasenschleimhaut.
„ 11. Bei den Zeichen Druck auf die Bauchhaut.

Tafel V.

Fig. 1, 3. Beim ersten Zeichen *V* —, beim zweiten *V*+.
„ 2. Reizung eines peripheren Vagusstumpfes: beim ersten Zeichen *I* 12, beim zweiten *I* 10.
„ 4. Beim ersten Zeichen *Ao* zu, beim zweiten *Ao* auf.
„ 5. Blutdruckschwankungen bei Verschluss der Hirnarterien. Beim ersten Zeichen *V*—, beim zweiten *HA* auf, beim dritten *V*+.
„ 6. Apnoe bei erhaltenen Vagis. Beim Zeichen *V*—.
„ 7. Beim ersten Zeichen *HA* zu, beim zweiten *HA* auf.
„ 8. Kitzeln der Bauchhaut.
„ 9. Reizung des centralen Stumpfes des Laryngeus inferior, *I* 7.

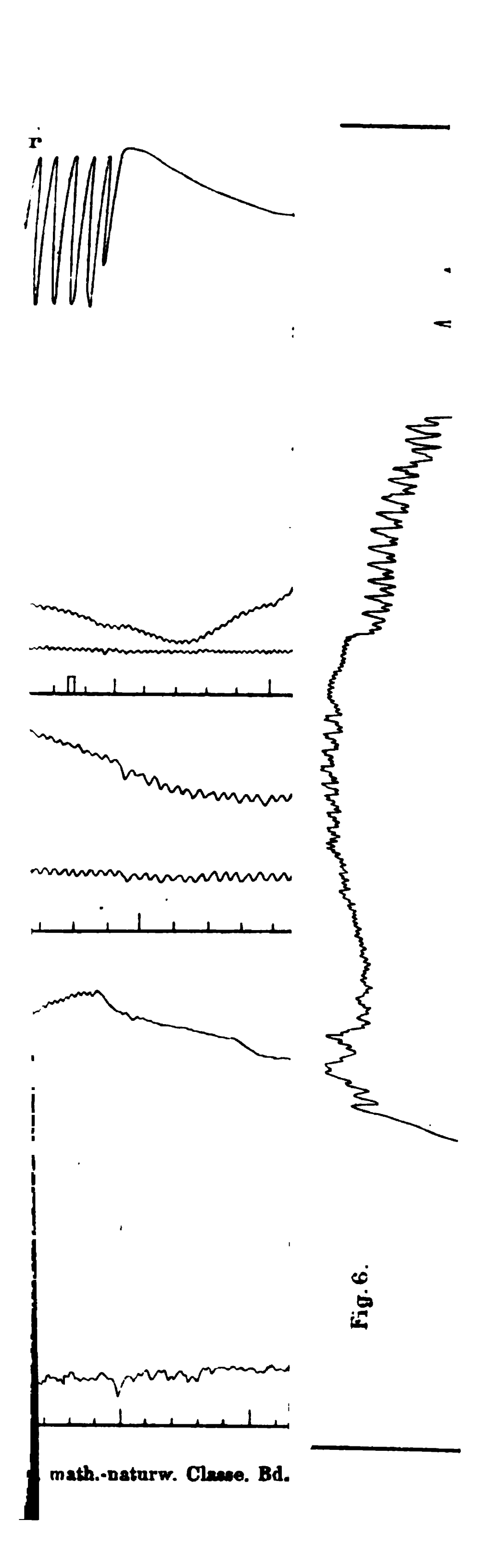


Fig. 6.

Über Incongruenz in der Thätigkeit der beiden Herzhälften

von

Prof. Dr. **Philipp Knoll.**

(Mit 6 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. December 1889.)

Die Beobachtung Skoda's, dass auf eine einzige Pulsation der Arterien zwei und selbst drei Herzstösse, beziehungsweise Kammersystolen kommen können,[1] und die in einer späteren Auflage seines Lehrbuches der Percussion und Auscultation enthaltene Angabe, dass es vorkommen kann, dass sich der rechte Ventrikel zweimal und der linke nur einmal contrahirt, war ebenso wie die Mittheilung von Charcelay, dass der Venenpuls frequenter sein kann als der Arterienpuls, vollständig in Vergessenheit gerathen, als eine Veröffentlichung Leyden's die Aufmerksamkeit weiterer Kreise auf diese eigenthümliche Erscheinung lenkte und Ausgangspunkt einer zahlreichen und zumeist recht ausführlichen Casuistik sowie einer regen Discussion dieses Gegenstandes wurde, bezüglich welcher es genügen mag, auf die eingehenden Darstellungen von Schreiber[2] und Riegel[3] zu verweisen.

Das Wesentliche der fraglichen, von Malbranc später als Hemisystolia cordis bezeichneten Erscheinung besteht bekanntlich in dem Auftreten einer grösseren Zahl von wohlausgeprägten Herzstössen und Venenpulsen als wohlausgeprägten

---

[1] Die Percussion und Auscultation. Wien 1839, S. 196.

[2] Über den Pulsus alternans. Arch. f. exper. Pathologie. Bd. 7, S. 317.

[3] Beitrag zur Lehre von der Herzthätigkeit. Deutsches Arch. f. klin. Medicin. Bd. 27, S. 391.

Arterienpulsen und wurde von Leyden aus einer frequenteren Schlagfolge des rechten, dem linken Herzen gegenüber erklärt. Der Streit aber, der sich später in dieser Angelegenheit entspann, drehte sich um die Fragen, ob zur Erklärung jener Erscheinung eine grössere Häufigkeit in den Zusammenziehungen des rechten dem linken Ventrikel gegenüber angenommen werden müsse, und ob letzteres, d. h. die isolirte Zusammenziehung einer Kammer für das fortlebende Herz überhaupt denkbar sei. Der erste, der Beides bestritt, scheint Bozzolo[1] gewesen zu sein, und kurz nachher hat Schreiber in seiner ausführlichen Arbeit einerseits den Versuch gemacht, zu begründen, dass man es bei dem von Leyden genau geschilderten Erscheinungscomplex „keineswegs mit einer gesonderten Thätigkeit des einen oder des anderen Ventrikels, sondern mit derjenigen Anomalie in der Herzarbeit, beziehungsweise am Pulse zu thun habe, die man seit Traube als Pulsus alternans oder bigeminus bezeichnet hat," (a. a. O. S. 351) und anderseits ausgeführt, dass er bei einem Organ „mit theilweise gemeinsamer Musculatur, mit einem gemeinsamen nervösen Centralorgan" sich „nicht recht denken kann, wie der eine Ventrikel sich contrahire, ohne dass der andere unweigerlich in jenen Zustand mit überginge" (a. a. O. S. 341). Dass gleichzeitig mit dem abortiven Arterienpulse in der den Bigeminus, beziehungsweise Pulsus alternans bildenden Pulsgruppe ein deutlicher Venenpuls zu beobachten ist, erklärt er dadurch, „dass trotz der gemeinschaftlichen Arbeit beider Herztheile in die Arterie zeitweise kein oder wenig Blut einströme, weil durch die Tricuspidalinsufficienz das Blut aus dem rechten Ventrikel zum Theil in die Vena cava regurgitire, statt in die Arteria pulmonalis einzutreten". Riegel dagegen, der die Erscheinungen der Hemisystolia cordis gleichfalls lediglich aus dem Eintreten einer arhythmischen Herzaction ableitet und dieselbe geradezu als Herzbigeminie bezeichnet, weist zur Erklärung derselben in einem gewissen Anschluss an Bozzolo auf den grossen Unterschied in den Widerständen für die Blutbewegung in den Arterien und Venen des grossen Kreislaufs hin, der es vollständig erklär-

[1] Doppio impulso cardiaco e doppio polso delle vene. Arch. per le scienze medicho. Vol. I, Fascicolo I, 1876.

lich mache, dass eine Kammersystole, die zu schwach ist, um einen deutlichen Arterienpuls zu erzeugen, doch einen wohl ausgeprägten Venenpuls hervorrufen könne. Den von Malbranc betonten Umstand aber, dass der Herzstoss und Venenpuls zur Zeit des fehlenden Arterienpulses ebenso grosse Curven liefern können wie zur Zeit des kräftigen Arterienpulses, glaubt er dadurch erklären zu können, dass bei der durch das Auftreten vorzeitiger Systolen, welche den Bigeminus bedingen, hervorgerufenen Verkürzung der Diastole weder die Vene sich vollständig entleeren noch das Herz in seine Ruhelage zurückzukehren vermöge und dementsprechend auch der absteigende Schenkel jener Curven vorzeitig von einer neuen Erhebung unterbrochen werde, die nun — trotz des abortiven Charakters der betreffenden Systole — „weil sie von einem höheren Ausgangspunkte ausgeht“, die Höhe der von den kräftigen Systolen bedingten Curvengipfel erreicht, wobei er freilich übersieht, dass sowohl an den von Malbranc abgebildeten Venenpuls- und Herzstosscurven als an den von ihm selbst beigebrachten Herzstosscurven von einem solchen Wechsel der „Ausgangspunkte“ der Curven nichts zu sehen ist, die Curven vielmehr sämmtlich vom Fuss- bis zum Gipfelpunkte annähernd gleich hoch sind. Aus seinen Thierversuchen aber, in denen er die Blutbewegung in einem der Ventrikel und in der Carotis gleichzeitig mittels Fick'scher Federmanometer verzeichnete, geht hervor, dass beim Eintritte von Pulsus bigeminus in der Carotis die Verkürzung des aufsteigenden Schenkels der vom linken Ventrikel aus gewonnenen Curven synchron mit dem abortiven Carotispulse sehr ausgeprägt ist (Fig. 13 u. 14 auf S. 431—433), während die vom rechten Herzen aus unter gleichen Umständen verzeichneten Curven zumeist nahezu gleich lange aufsteigende Schenkel aufweisen (a. a. O. Taf. X, XI, Fig. VII—X). So führt eine nähere Prüfung der einschlägigen Mittheilungen zu dem Ergebnis, dass bei den Erscheinungen der „Hemisystolie“ die unter dem Namen des Bigeminus bekannte Unregelmässigkeit des Herzschlages wohl im Spiel sein dürfte, wie man nach den Pulscurven schliessen muss, dass es aber noch keineswegs aufgeklärt ist, wie es kommt, dass zur Zeit, wo der Puls in den Arterien des grossen Kreislaufes nicht oder nur äusserst abgeschwächt wahrnehmbar ist, Herzstoss

und Venenpuls keine Abnahme ihrer Intensität erkennen lassen.

Dass eine auf den einen Ventrikel beschränkte Abschwächung ja Sistirung der Thätigkeit des Herzens keineswegs eine physiologische Unmöglichkeit ist, geht aus den Erscheinungen an dem unter verschiedenen Bedingungen absterbenden Herzen hervor, und es ist für den fraglichen Gegenstand bemerkenswerth, dass man hiebei häufig das rechte Herz bei Stillstand des linken schlagend finden kann, wie ich dies seinerzeit bei Chloroformeinwirkung gesehen und beschrieben habe.[1] Aber auch am fortlebenden Herzen kann eine zeitweise Sistirung der Thätigkeit des linken Ventrikels beobachtet werden, wie von Bezold zuerst bei Abklemmung der Arteria coronaria magna bei Kaninchen beobachtet und beschrieben hat.[2] Er führt in Bezug hierauf an: „Der Gang der Veränderungen ist im Allgemeinen so, dass, nachdem das Herz 10 bis 20″ lang in dem gleichen Rhythmus fortpulsirt hat, es anfängt langsamer zu schlagen. Diese Veränderung trifft regelmässig den linken Ventrikel zuerst, so zwar, dass die übrigen Herzabschnitte noch schleuniger pulsiren, und immer zwei Contractionen auf eine des linken Ventrikels machen" (a. a. O. S. 274). In den denselben Gegenstand betreffenden Mittheilungen von Samuelson[3] und Lukjanow[4] finden sich ganz analoge Angaben, und aus eigener Erfahrung kann ich hinzufügen, dass diese allerdings nicht regelmässig nach gelungener Abklemmung der grossen Kranzarterie auftretende Erscheinung sich so zu entwickeln pflegt, dass der ausgedehnte linke Ventrikel, der sich zu dieser Zeit längs der Kranzvene durch seine blasse Farbe von dem cyanotischen rechten Ventrikel scharf abhebt, zunächst sich abwechselnd stark

---

[1] Über die Wirkung von Chloroform und Äther auf Athmung und Blutkreislauf. Diese Berichte. Bd. 78, III. Abth., Juli 1878.

[2] Von den Veränderungen des Herzschlages nach Verschliessung der Coronararterien. Untersuchungen aus dem physiol. Laborat. in Würzburg. Leipzig 1867, S. 256.

[3] Über den Einfluss der Coronar-Arterienverschliessung auf die Herzaction. Zeitschr. f. klin. Medicin. Bd. 2, S. 12.

[4] Zur Lehre von den Functionsstörungen einzelner Herzhöhlen. Centralbl. f. d. medicin. Wissensch. 1882, S. 223.

und schwach zusammenzieht, und dass dann die schwachen Schläge verschwinden oder wenigstens unmerkbar werden, während der rechte Ventrikel noch im früheren Rhythmus weiterschlägt. Bezold gibt übrigens ferner noch an, dass eine ganz analoge Erscheinung auch nach Verschluss der Kranzvenen beobachtet werden kann, [1] und da in beiden Fällen bei rechtzeitiger Beseitigung des Verschlusses der Kranzgefässe die Herzthätigkeit wieder normal wird, so war der Beweis dafür, dass am fortlebenden Herzen zeitweise eine Incongruenz in der Thätigkeit der beiden Ventrikel auftreten könne, zu einer Zeit längst erbracht, wo die physiologische Möglichkeit dieser Erscheinung noch lebhaft bestritten wurde.

Es liegen aber weiter seit längerer Zeit noch andere Mittheilungen vor, aus denen sich ergibt, dass eine solche vorübergehende Incongruenz in der Thätigkeit der beiden Herzhälften auch unter anderen Umständen und bei anderen Versuchsthieren zu beobachten ist.

Hofmokl hat schon im Jahre 1875 in einer auch nach anderer Richtung hin bemerkenswerthen Abhandlung [2] angegeben: „Lässt man das Thier (Hund) bei durchschnittenen Vagosympathicis längere Zeit hindurch ohne Athmung, und zwar so lange, bis der Druck im grossen Kreislauf absinkt, so stellt sich die eigenthümliche Erscheinung heraus, dass der rechte Ventrikel eine grössere Frequenz bietet als der linke, und zwar ergibt sich, ... dass auf je zwei Schläge des rechten, je ein Schlag des linken Ventrikels kommt“. Die letztere Angabe beruht nun allerdings auf einer Missdeutung der von ihm durch gleichzeitige Verzeichnung der Pulswellen in den Arter. carotis und pulmonalis, mittels Quecksilbermanometern gewonnenen Curven, denn die scheinbar einfachen, seltenen Pulse der Carotis, sind wie aus den Zacken an ihrem Gipfel hervorgeht und Schreiber schon richtig vermuthete, nichts anderes als Bigemini, deren zweite Welle bei Verwendung des Quecksilbermanometers und langsamer Be-

[1] Von den Veränderungen des Herzschlages nach dem Verschlusse der Coronarvenen. A. a. O. S. 309.

[2] Untersuchungen über die Blutdruckverhältnisse im grossen und kleinen Kreislaufe. Wiener medicin. Jahrbücher 1875, S. 315.

wegung des Zeichenpapieres, wie ich schon im Jahre 1872 [1] betonte, nicht oder nur ungenügend zur Ausprägung kommen kann [2]. Von den scheinbar doppelt so zahlreichen Pulswellen an der Pulmonalis aber ist eine Anzahl ganz unverkennbar zu Bigeminus-Gruppen verbunden, während andere in Höhe und Länge unter einander keinerlei Verschiedenheit erkennen lassen. Mit anderen Worten: Unter den angegebenen Verhältnissen kann bei anhaltender Unregelmässigkeit in der Schlagfolge des linken, die des rechten Ventrikels bald gleich- und bald wieder ungleichmässig sein. Und allem Anscheine nach handelt es sich um dieselbe Erscheinung bei der Angabe von Lukjanow (a. a. O. S. 324): „Nach Durchschneidung der N. vagi zeigt das Herz curarisirter Thiere (Kaninchen) nicht selten unter der Einwirkung plötzlicher allgemeiner Asphyxie einen deutlichen Asynchronismus der Kammern."

Den Schlüssel zur Erklärung dieser Erscheinung bei Asphyxie liefert aber die Beobachtung von S. Mayer,[3] dass (bei Kaninchen und Ratten) in einem gewissen Stadium der Dyspnoe das linke Herz, insbesondere der linke Vorhof, mächtig anschwillt und Intermissionen seiner Schläge zeigt, während das rechte Herz noch normal weiter arbeitet, was Mayer darauf bezieht, „dass der Einfluss der localen Erstickung des Herzens sich etwas früher an der linken als an der rechten Herzhälfte geltend macht."

Und dass eine vorübergehende Incongruenz in der Thätigkeit der einzelnen Herzabschnitte, unter Verhältnissen, unter denen es zu einer ausschliesslich oder vorwaltend oder wenigstens früher in gewissen Herzabschnitten auftretenden Ausdehnung derselben kommt, eine keineswegs seltene Erscheinung ist, habe ich aus einer Reihe von an Kaninchen und Hunden im Laufe des

---

[1] Über die Veränderungen des Herzschlages bei reflectorischer Erregung etc. Diese Berichte. Bd. 64, III. Abth., Juli-Heft.

[2] Eine der Curve Hofmokel's ganz analoge Curve, die aber den allmähligen Übergang aus den nicht zur Ausprägung gelangten Bigeminis zu Normalpulsen deutlich erkennen lässt, findet sich in meiner Abhandlung über Wechselbeziehungen zwischen dem grossen und kleinen Kreislauf. Diese Berichte, Bd. XCIX III. Abth., Taf. II, Fig. 1.

[3] Zur Lehre von der Herzthätigkeit. Prager medicinische Wochenschr. 1880. S. 135.

letzten Jahres mittels des Hürthle'schen Gummimanometers angestellten Beobachtungen ersehen. Es waren hiebei der Stamm der Arteria pulmonalis mittels einer seitenständigen[1] und die Carotis sinistra in der gewöhnlichen Weise mittels einer endständigen Canüle mit je einem Manometer verbunden, so dass die Pulse der beiden Arterien über einander verzeichnet werden konnten. Das bei Kaninchen in den in meiner Abhandlung über eine Methode zur Verzeichnung der Volumschwankungen des Herzens[2] angegebenen Weise präparirte Herz lag dabei zwischen den beiden erhaltenen Rippenfellsäcken wie in einer Nische frei zu Tage, so dass die unmittelbare Betrachtung des Herzschlages mit dessen graphischer Beobachtung verbunden werden konnte, doch war durch die Betrachtung in vielen Fällen nur festzustellen, dass eine Incongruenz in der Thätigkeit der beiden Herzhälften besteht, während die genauere Bestimmung derselben nur aus den Pulscurven möglich war.

Ich muss weiter an dieser Stelle nochmals betonen, dass die gerade an der Lungenschlagader so häufig auftretenden Gerinnsel sowie das Verlegen der Canüle durch Lamellen der durchstossenen Arterienwand (a. a. O. S. 4) bei der gewählten Versuchsanordnung sehr oft Störungen bedingen. Handelt es sich um genaue Verzeichnung der Pulswellen in der Pulmonalis, so tritt als weiterer störender Umstand hinzu, dass man, anscheinend infolge von Insufficienz der Semilunarklappen übermässig grosse und fast kein Detail enthaltende Pulscurven bekommt, wenn die seitenständige Canüle etwas zu nahe am Ursprung der Pulmonalarterie sitzt, was bei der wechselnden Lage des Herzens und der Schwierigkeit des ganzen Versuches nicht immer vermeidlich ist. Einen weiteren Übelstand bildet es, dass in den Fällen, wo die Energie des rechten Ventrikels einigermassen gesunken ist, nur bei einem Minimum von Reibung wohlausgeprägte Pulscurven von dem Schreibhebel auf dem be-

---

[1] Der Blutdruck in der Arteria pulmonalis bei Kaninchen und seine respiratorischen Schwankungen. Diese Berichte. Bd. 97, III. Abth. Juli 1888. Der Mechaniker an meinem Institute liefert die in dieser Abhandlung beschriebene Canüle um den Preis von 8 fl.

[2] Diese Berichte. B. 82. III. Abth., Juni 1880.

russten Papier verzeichnet werden, und dass unter diesen Umständen ein geringer Wechsel in der Dicke der Russschichte ausreicht, um die Zeichnung verschwinden zu machen oder wenigstens zu verwischen. An der Carotis kommt dieser Übelstand bei der ungleich grösseren Energie in der Zusammenziehung des linken Ventrikels weit weniger in Betracht, dagegen macht sich hier zuweilen die bei erheblicheren Drucksteigerungen eintretende starke Schrägstellung des Schreibhebels hinsichtlich der Gestalt und Ausprägung der Pulscurven störend geltend (Taf. IV, Fig. 13).

Im Übrigen aber hat mir Hürthle's Gummimanometer, wie auch wohl aus den dieser Abhandlung beigegebenen Tafeln hervorgeht, als Pulswellenzeichner treffliche Dienste geleistet.

In wohlgelungenen Versuchen ist eine Übereinstimmung der Sphygmogramme von der Carotis und Pulmonalis in allen wesentlichen Merkmalen zu finden, namentlich finden sich dieselben katakroten Erhebungen am Sphygmogramm der Pulmonalis wie an jenem der Carotis.

Auch hier ist der trikrote Charakter der Pulscurve die Regel und wie an den Arterien des grossen Kreislaufes wechselt die Grösse und Lage der Zacken am absteigenden Curvenschenkel mit den Schwankungen des Blutdruckes [1] (Taf. III, Fig. 2) und der Grösse der Einzelpulse, und es ist sehr bemerkenswerth, dass einerseits bei gleichsinnigen Schwankungen des Blutdruckes oder der Pulsfrequenz in den beiderseitigen Gefässsystemen sich gleichsinnige Veränderungen an den Pulscurven vollziehen (Taf. II, Fig. 6), anderseits aber trotz der grossen Verschiedenheit in den absoluten Druckverhältnissen im grossen und kleinen Kreislauf die Ausprägung und Lage der katakroten Erhebungen an den beiden Arterien annähernd gleich sein kann. (Taf. I, Fig. 12, Taf. II, Fig. 8, 9, Taf. V, Fig. 9, 10, Taf. VI, Fig. 5, 7. Ausserdem an zahlreichen der übrigen, die Wirkung verschiedener Eingriffe versinnlichenden Figuren.) Letzteres ist freilich keineswegs regelmässig der Fall. Noch häufiger als die Verschiedenheiten der Carotiscurve

[1] Vergl. Knoll: Beiträge zur Kenntnis der Pulscurve. Arch. f. exper. Path. Bd. 9, S. 389. Hürthle: Beiträge zur Hämodynamik. Pflüger's Arch. Bd. 43, S. 429 ff.

an den verschiedenen Beobachtungsobjecten sind die Abweichungen zwischen den Carotis- und Pulmonaliscurven an einem und demselben Versuchsthiere. Und wie die Carotiscurve nicht selten blos dikrot erscheint, so kann man von der Pulmonalis wohl zuweilen selbst zu der Zeit, wo trikrote Carotiscurven verzeichnet werden, nur dikrote Curven gewinnen (Taf. V, Fig. 8), ebenso kann aber auch umgekehrt der Trikrotismus an der Pulmonalis zeitweilig ausgeprägter sein als an der Carotis (Taf. II, Fig. 10, 11).

Alles dies erscheint aber keineswegs auffällig, wenn man den grossen Einfluss in Betracht zieht, den der Blutdruck auf die Form der Pulscurve nimmt und der grossen Verschiedenheiten gedenkt, welche das Verhältniss des Carotis- zum Pulmonalisdrucke sowohl bei verschiedenen Versuchsthieren als auch im Laufe eines Versuches bei einem und demselben Thiere darbieten kann. Weit bemerkenswerther erscheint es mir da, dass trotz der grossen Verschiedenheiten hinsichtlich der Elasticität und der Verzweigung der Arterien des grossen und kleinen Kreislaufes die Pulswellen in beiden Gefässsystemen dieselbe Form darbieten können, und ich vermag vorläufig nicht abzusehen, wie diese Thatsache mit der Ansicht, dass die katakroten Erhebungen der Pulscurve durch Elasticitätsschwankungen und Reflexionen am Gefässsystem bedingt sein sollen, in Übereinstimmung zu bringen ist. Gegen die Deutung der katakroten Erhebungen an der Pulscurve als Ausdruck von der Peripherie des Gefässsystemes reflectirter Wellen spricht übrigens auch der Umstand, dass diese Erhebungen an den Pulscurven der Pulmonalis auch dann noch wohl ausgeprägt bleiben, wenn man dieses Gefäss jenseits der seitenständigen Canüle durch eine Klemmpinzette möglichst vollständig verschliesst, was an dem raschen Absinken des Druckes und dem Verschwinden der Pulse in der Carotis controlirt werden kann. Obwohl die Pulmonalis unter diesen Umständen auf ein äusserst kurzes, vollständig unverzweigtes Stück reducirt ist, können die Pulscurven derselben doch ausgesprochen trikrot bleiben (Taf. III, Fig. 5).

Führt man nun bei Kaninchen während gleichzeitiger Verzeichnung der Pulse an der Pulmonalis und Carotis durch Steigerung des intracardialen Druckes mittels dyspno-

ischer, durch Verschluss der Hirnarterien bedingter anämischer oder reflectorischer Vasoconstrictorenreizung oder durch Verschluss der Aorta thoracica Ungleichmässigkeit des Herzschlages herbei, zu welchem Zwecke bei Dyspnoe sowie bei Reizung der Nasenschleimhaut die Vagi am Halse durchschnitten sein müssen, so sieht man dieselbe oft an den Pulsen beider Arteriensysteme in annähernd gleichförmiger Weise ausgeprägt (Taf. I, Fig. 6, Taf. II, Fig. 7), in vielen anderen Fällen aber erscheinen während der ausgesprochensten Ungleichmässigkeit der Pulse an der Carotis jene an der Pulmonalis andauernd oder wenigstens zeitweise vollständig gleichmässig. (Taf. I, Fig. 1—5, 9—11, Taf. II, Fig. 5, Taf. V, Fig. 7). Bei Hirnanämie, Aortencompression oder sensibler Reizung wird das Eintreten letzterer Erscheinung begünstigt durch gleichzeitiges Unterhalten eines gewissen Grades von Dyspnoe durch insufficiente Ventilation oder zeitweiliges Aussetzen der Ventilation an curarisirten Thieren, doch lässt sich dieselbe auch an spontan athmenden, sowie an unausgesetzt ausgiebig künstlich ventilirten Thieren wahrnehmen.

Bei insufficienter Ventilation und beim Aussetzen der spontanen oder künstlichen Athmung, eventuell bei gleichzeitigem Verschluss der Hirnarterien oder Reizung sensibler Nerven, ergibt sich nicht selten der Fall, dass es an den Carotiscurven durch allmählige Abnahme jeder zweiten Pulswelle zur Ausbildung eines Pulsus Bigeminus kommt, der durch weitere Abschwächung der abortiven Pulse in einen anhaltenden Pulsus intermittens übergeht, der sich dann wieder durch die Zwischenstufe des Bigeminus allmählig in den normalen Puls rückbildet, während die Pulse an der Pulmonalis in Bezug auf Grösse und Zeitdauer mittlerweile unverändert bleiben. (Taf. I, Fig. 1—5, Fig. 10, 11.) Es entsteht so zeitweise das ausgeprägte Bild der Hemisystolia cordis, indem an der Carotis nur halb so viele, unter einander gleiche, aber stark vergrösserte Pulse verzeichnet werden als an der Pulmonalis, wo die Pulse ebenfalls untereinander gleich sind. Reizt man zu dieser Zeit einen peripheren Vagusstumpf elektrisch, so tritt die Wirkung an beiden Arterien in ganz gleicher Weise zu Tage, nach dem Herzstillstand aber macht sich an den Carotispulsen insoferne eine besondere Art

der Nachwirkung bemerkbar, als während des Wiederansteigens des Druckes und kurze Zeit nachher die Pulse dieselbe Frequenz zeigen wie an der Pulmonalis, worauf aber sofort wieder die vorhergehende Pulsverschiedenheit an den beiden Arterien sich einstellt (Taf. II, Fig. 5).[1]

Ob es sich während letzterer zeitweilig um das vollständige Ausbleiben von Systolen am linken Herzen handelt, also um einen wirklichen Pulsus deficiens, oder ob die Systolen immer nur so abgeschwächt sind, dass sie keine durch den Pulswellenzeichner wiedergebbare Blutbewegung mehr erzeugen, vermag ich bis jetzt nicht zu entscheiden.

Die unmittelbare Betrachtung des Herzens spricht für ersteres, doch können sich ganz schwache Systolen auch dieser entziehen, wie überhaupt die Auffassung der Incongruenzen der Herzthätigkeit beim Kaninchen durch die Betrachtung des Herzens selbst mir weit weniger zuverlässig erscheint, als die Verfolgung dieser Erscheinung durch gleichzeitige Verzeichnung der Pulswellen in beiden Kreisläufen. Es scheint mir jene Frage auch von keiner grundsätzlichen Bedeutung zu sein; wesentlich ist es dagegen, dass die Pulscurven der Pulmonalis eine nach Rhythmus und Schlagvolumen vollständig gleichmässige Schlagfolge des rechten Ventrikels anzeigen können, während am linken Ventrikel aussergewöhnlich kräftige mit bis zur Unkenntlichkeit abgeschwächten Systolen abwechseln.

In anderen Fällen freilich ist die Incongruenz in der Thätigkeit der beiden Ventrikel bei den angegebenen Eingriffen nicht so ausgeprägt wie bei der eben beschriebenen Erscheinungsreihe; es sind dann entweder auch an der Pulmonalis anhaltend leichte Ungleichmässigkeiten in den Pulsen, etwa in der Form des Pulsus alternans zu finden (Taf. II, Fig. 12), oder es treten in dieser Arterie dieselben Formen von unregelmässigen Pulsen wie in der Carotis auf, jedoch minder häufig als in dieser (Taf. I, Fig. 8, Taf. V, Fig. 1).

In einer anderen Reihe von Fällen wiederum erscheinen die Ungleichmässigkeiten im Herzschlage in der Pulmonalis stärker

---

[1] Eine ganz analoge Wirkung der Vagusreizung haben Heidenhain, Pflüger's Arch. Bd. 27, S. 397) und Hofmeister (Ebenda Bd. 44, S. 406) vom Froschherzen beschrieben.

ausgeprägt als in der Carotis, was insbesondere für die bei jenen Eingriffen nicht selten mit sehr kräftigen seltenen Systolen abwechselnd auftretenden kürzeren oder längeren Reihen sehr frequenter Systolen gilt, die an der Pulmonalis gewöhnlich weit mehr den abortiven Charakter an sich tragen als an der Carotis (Taf. II, Fig. 1, Taf. III, Fig. 1, 4). Umgekehrt kann aber auch eine wesentliche Verkleinerung der Pulswellen an der Carotis mit einer Vergrösserung oder einem Gleichbleiben derselben an der Pulmonalis zusammenfallen (Taf. II, Fig. 1, Taf. V, Fig. 1, 7). Wächst während jener Eingriffe der Druck in der Pulmonalis erheblich an, so kann auch wohl zu einer Zeit, wo der Puls in der Carotis gleichmässig ist, in ersterer Arterie Bigeminus oder irgend eine andere Form von unregelmässigen Pulsen verzeichnet werden (Taf. II, Fig. 2—4).

Kurz die vorher als Hemisystolia cordis beschriebene Erscheinungsreihe ist nur ein Glied einer längeren Reihe verschiedenartiger Incongruenzen in der Thätigkeit der beiden Herzhälften, welche sich unter den angegebenen Bedingungen beim Kaninchen gar nicht selten einstellen.

Beim Hunde treten Unregelmässigkeiten des Herzschlages überhaupt weit seltener auf als beim Kaninchen, und eine Incongruenz in der Thätigkeit der beiden Herzhälften habe ich bei diesem Versuchsthiere bisher nur bei Dyspnoe bei durchschnittenen Vago-Sympathicis, und zwar in der schon aus den Curven von Hofmokl ersichtlichen Form beobachtet, dass bei Bigeminus im grossen Kreislaufe die Pulse im kleinen Kreislaufe wenigstens zeitweise vollständig gleichmässig waren. Dieser Unterschied zwischen den beiden Versuchsthieren dürfte wohl darin begründet sein, dass beim Hunde das linke Herz die Erhöhung der Widerstände im grossen Kreislauf leichter und nachhaltiger überwindet als beim Kaninchen und auch dem Einfluss der localen Erstickung besser widersteht. Denn in dem Erlahmen des linken Herzens infolge der Erhöhung der Widerstände im grossen Kreislauf und der localen Wirkung der Dyspnoe, das sich wie die Untersuchungen von Waller[1] und S. Mayer (a. a. O. S. 136) ergeben haben,

---

[1] Die Spannung in den Vorhöfen des Herzens während der Reizung des Halsmarkes. Du Bois-Reymond's Arch. 1878, S. 525.)

und ich neuerdings in der Abhandlung über Wechselbeziehungen zwischen dem grossen und kleinen Kreislauf (a. a. O. S. 14) wieder darlegte, hauptsächlich in dem Anschwellen des linken Vorhofes, der Ungleichmässigkeit und Insufficienz seiner Zusammenziehungen und schliesslich in dem anscheinenden Stillstand seiner Bewegungen ausspricht, während dieselbe Erscheinungsreihe am rechten Herzen sich erst später, infolge der nun eintretenden Rückstauung von Blut vom linken Herzen her ausbildet, in diesem verschiedenzeitigen Erlahmen der beiden Herzhälften glaube ich den häufigsten Grund der geschilderten Incongruenz in der Thätigkeit der beiden Herzhälften suchen zu müssen, wenn sich auch nicht alle Einzelheiten derselben ganz unmittelbar daraus ableiten lassen. Und der begünstigende Einfluss, den Dyspnoe auf dieses Erlahmen des linken Herzens ausübt, erklärt es auch, warum gerade in der Verbindung von mässiger Dyspnoe und anderweiter Erhöhung der Widerstände im grossen Kreislauf so günstige Bedingungen für das Eintreten dieser Erscheinung gegeben sind.

Dass aber zuweilen die Ungleichmässigkeiten des Herzschlages an der Pulmonalis stärker ausgeprägt sind als an der Carotis, dürfte wohl damit zusammenhängen, dass das rechte Herz, wie ich in jener Abhandlung über Wechselbeziehungen zwischen dem grossen und kleinen Kreislauf hervorgehoben habe (a. a. O. S. 19), wenn einmal erst die Rückstauung vom linken Herzen her zu einer beträchtlicheren Steigerung des Druckes in demselben geführt hat, rascher erlahmt als das linke Herz. Insbesondere die sehr an das bekannte Flimmern erinnernde Folge von ganz schwachen und sehr frequenten Herzschlägen, die bei manchen, aber auch nur bei manchen Thieren bei anhaltender Hirnanämie oder Aortencompression als Spätwirkung fast regelmässig auftritt, prägt sich, wie auch die unmittelbare Betrachtung des Herzens lehrt, am auffälligsten am rechten Herzen aus (Taf. III, Fig. 4).

Da man diese Erscheinung, welche dem von Luciani beschriebenen „tetanischen Anfall“ des Froschherzens einigermassen ähnelt, als dessen Ursachen Kronecker und Stirling ebenfalls eine Steigerung des intracardialen Druckes ermittelten, am Säugethierherzen bei allmählig anwachsender Belastung des Her-

zens von aussen, sowie bei directer Reizung mit allmählig anwachsenden elektrischen Strömen sowie, wie ich später darlegen werde, bei Helleboreïnvergiftung als Vorstufe des Flimmerns beobachten kann, so wird man sie wohl auch unter den oben angegebenen Verhältnissen als ein Zeichen des Erlahmens der Herzthätigkeit auffassen müssen, und der Umstand, dass die Abschwächung des Herzschlages sich dabei vorzugsweise am rechten Herzen ausspricht, ist als ein weiteres Merkmal für das rasche Erlahmen desselben bei Steigerung der Widerstände im kleinen Kreislauf anzuführen. Möglicherweise kommt diese durchaus nicht regelmässig auftretende Spätwirkung der intracardialen Drucksteigerung für die Erklärung der von den meinen abweichenden Beobachtungen der Gebrüder Cyon und von Bezold und Stezinsky bei Erhöhung des Druckes im Herzen in Betracht.[1]

Sehr ausgeprägte Incongruenz in der Thätigkeit der beiden Herzhälften fand ich ferner bei allmählig bis zur Vernichtung der Herzthätigkeit anwachsender Vergiftung der Versuchsthiere mit Helleboreïn. Ich habe auch diese Versuchsreihe fast ausschliesslich an (24) Kaninchen durchgeführt, mich aber nebenbei an zwei Hunden von dem analogen Ablauf der Erscheinungen überzeugt.

Die Vergiftung erfolgte durch successive Injection einer 1% Lösung in eine Vena jugularis externa und die zur Erreichung des angegebenen Zieles erforderlichen Dosen Helleboreïn wechselten bei den verwendeten mittelgrossen, beiläufig 1—2 Kilogramm schweren Kaninchen zwischen 0,003—0,008. Bei unmittelbarer Betrachtung des Herzens ergab sich dabei eine in der Regel ganz deutliche, mit Erblassen verknüpfte Verengerung des linken, und des gegen die Herzspitze zu gelegenen Theiles des rechten Ventrikels, der dabei manchmal nur wie ein Anhängsel des linken Ventrikels erschien, während der Rest des rechten Ventrikels und namentlich die beiden Vorhöfe erweitert waren. Der Rand des mit Blut strotzend gefüllten linken Vorhofes stand dabei zuweilen nicht unbeträchtlich vom engen linken Ventrikel ab, und der weite Theil des rechten Ventrikels

[1] Vergl. Knoll: Über die Veränderungen des Herzschlages u. s. w. a. a. O. S. 20—24 des S. Abd.

setzte sich von dem zusammengezogenen Theil desselben häufig durch eine Art Furche ab. In diesem Zustande waren gewöhnlich schon ausgeprägte Ungleichmässigkeiten in der Zusammenziehung, namentlich an den Vorhöfen, und die Incongruenz dieser Ungleichmässigkeiten am linken und rechten Ventrikel erkennbar.

Meist war dabei ein periodischer Wechsel in der Blutfülle beider Vorhöfe oder des rechten allein wahrnehmbar, d. h. die Vorhöfe vollzogen ihre Zusammenziehungen bald bei grösserem, bald wieder bei kleinerem Durchmesser. Manchmal beschränkte sich die Verkleinerung des Durchmessers auf eine einzige sehr intensive Systole, an die sich eine mächtige Ausweitung und ein sehr kräftiges Zucken der Ventrikel anschloss, das mit einer sehr ausgiebigen Bewegung der Herzspitze einherging.

Dann stellte sich, bald an beiden Herzhälften zugleich, bald am rechten Herzen allein eine Folge von sehr kleinen und frequenten, nicht selten unmittelbar in Flimmern übergehenden Systolen ein, und mit letzteren erlosch dann entweder die Herzbewegung unmittelbar, oder nach einer Zeit peristaltischen Wogens und Wühlens, oder es trat nach einer Periode der sozusagen flatternden Herzthätigkeit oder des Flimmerns, während welcher die Vorhöfe strotzend mit Blut gefüllt waren, eingeleitet durch eine sehr kräftige Vorhofssystole wieder ein einzelner kräftiger Schlag oder eine Reihe kräftiger Schläge auf, und nach einer mehr oder weniger häufigen Wiederholung dieses periodischen Wechsels der Herzthätigkeit kam es zu einer vollständigen Vernichtung derselben. Die letztere vollzog sich zumeist in beiden Herzhälften gleichzeitig, in einzelnen Fällen aber konnte noch längere Zeit nach Vernichtung der Thätigkeit des rechten Herzens periodisches oder wohl auch zuerst anhaltendes und dann periodisches Schlagen des linken Herzens beobachtet werden. In den einen wie im anderen Fall erfolgte der Stillstand des linken Ventrikels gewöhnlich in ausgesprochen contrahirtem Zustande, während die übrigen Herzabschnitte schlaff waren, was mit Openchowski's Beobachtungen übereinstimmt.

In nicht wenigen Versuchen waren mancherlei Abweichungen von der geschilderten Erscheinungsreihe wahrnehmbar, theils

insofern, dass nicht das rechte, sondern das linke Herz seine Thätigkeit zuerst einstellte, was ich insbesondere gegenüber der Angabe Openchowski's[1] hervorheben muss, dass beim Kaninchen nach Helleboreïnvergiftung der linke Ventrikel stets länger schlägt als der rechte, theils insofern, dass beide Ventrikel noch eine Zeit lang weiter schlugen, während die Vorhöfe still standen. Auch konnte vereinzelt beobachtet werden, dass die periodisch auftretenden Zusammenziehungen des Herzens sich nicht an beiden Herzhälften gleichzeitig, sondern abwechselnd vollzogen.

Im Übrigen aber konnte ich, während noch lebhaftere Herzthätigkeit bestand, genauere Ermittelungen über die Natur der nur im Allgemeinen erkennbaren Incongruenzen in der Thätigkeit der beiden Ventrikel bei Betrachtung des Herzens allein nicht machen, insbesondere vermochte ich nicht etwa wie Openchowski wahrzunehmen, dass das linke Herz nach Helleboreïnvergiftung fast um die Hälfte langsamer schlägt als das rechte (a. a. O. S. 209).

Bei gleichzeitiger Verzeichnung der Pulse an der Pulmonalis und Carotis konnte ich aber allerdings zuweilen, wie in der früher geschilderten Versuchsreihe, das Vorkommen gleichmässiger Pulse an der einen Arterie bei Pulsus bigeminus oder intermittens an der anderen feststellen (Taf. IV, Fig. 2, 4, 5). Offenbar hat Openchowski, der sich ausdrücklich auf seine Curven bezieht, dieselbe Erscheinung vor sich gehabt, denn die Curve 3 auf Taf. IV seiner Abhandlung, welche er als Beweis dafür anführt, dass Helleboreïnvergiftung infolge von „Vagusreizung im linken Herzen“ die Schlagfolge des linken dem rechten Herzen gegenüber vermindert, weist ausgeprägte Bigemini an der Carotiscurve auf, und wenn man die durch Zacken an den Curvengipfeln ganz unverkennbar angezeigten abortiven Systolen mitzählt, so ist zur Zeit der angeblichen Vagusreizung die Zahl der Carotispulse ebenso gross, wie gleichzeitig an der Pulmonalis und wie an einer kurzen Strecke der Carotiscurve, auf welcher die Pulse etwas gleichmässiger ausgeprägt sind.

[1] Das Verhalten des kleinen Kreislaufes gegenüber einigen pharmakologischen Agentien. Zeitschr. f. klin. Medicin. Bd. 16, S. 201 ff.

Daher ist es aber auch ganz erklärlich „dass diese Erscheinung bei durchschnittenen Vagis stattgefunden hat“ und es darf dieselbe keineswegs dahin gedeutet werden, dass sie „für rein periphere Reizung der Vagi zu sprechen scheint“ (a. a. O. 206). Dieselbe Erscheinung findet sich übrigens, von Openchowski gleichfalls als „Vagusreizung nur im linken Herzen“ gedeutet (a. a. O. S. 221) auch auf seiner Fig. 4 (a. a. O.), während und nach einer Athmungssuspension. Und so liefern die Curven Openchowski's, soweit als die sehr kleinen Pulswellen an seinen Pulmonalis-Curven deutungsfähig sind, ganz gute Belege für die oben erörterte Erscheinung, dass Ungleichmässigkeiten des Herzschlages auf einen Ventrikel beschränkt bleiben können.

Meine eigenen graphischen Beobachtungen aber ergaben hinsichtlich der Helleboreïnwirkung Folgendes:

Als erste Erscheinung stellte sich in der Regel eine mehr oder weniger erhebliche auf die Carotis beschränkte Erhöhung des Blutdruckes ein (Taf. III, Fig. 3). Früher oder später, bald jäh einsetzend, bald wieder mehr allmählig sich entwickelnd, kam es dann zu Ungleichmässigkeit der Pulswellen zumeist von periodischem Charakter und mit periodischen Schwankungen des Blutdruckes einhergehend, und zwar zuweilen zunächst nur an der Pulmonalis, also auf das rechte Herz beschränkt (Taf. VI, Fig. 1), zuweilen wieder an beiden Arterien gleichzeitig (Taf. VI, Fig. 4) auftretend. Den Beginn dieser Ungleichmässigkeiten markirte in der Regel die ausgesprochene Abschwächung einzelner Pulse, dann folgten abnorme grosse und kleine, langsamer und rascher schlagende Pulse in mannigfachem Wechsel (Taf. IV, Fig. 1—6, 10—13, Taf. V, Fig. 2, Taf. VI, Fig. 1—4), wobei nicht selten je eine sehr grosse Pulswelle mit einer Anzahl kleinerer zu einer Gruppe verbunden erschien, oder immer einige grössere etwas langsamer ablaufende mit einigen kleineren etwas rascher ablaufenden Pulswellen zu einer periodisch in annähernd gleicher Weise wiederkehrenden Gruppe vereint waren. Die mannigfaltigen Erscheinungsformen, welche die ungleichmässige Herzthätigkeit unter diesen Umständen annahm, geht aus der Betrachtung der angeführten zahlreichen Figuren besser hervor, als aus einer etwaigen umständlichen Beschreibung. Es ergibt sich aus denselben auch, dass neben der bei einfacher Steigerung

des intracardialen Druckes auftretenden Ungleichmässigkeit, die auf dem Abortivwerden einzelner Systolen beruht, das zu abnormer Grösse der nächstfolgenden Pulswellen führt, bei Helleboreïnvergiftung sehr häufig auch eine solche Ungleichmässigkeit sich einstellt, die von dem unvermittelten Auftauchen abnorm grosser Pulse herrührt (Taf. IV, Fig. 1, 6, 11—13), eine Erscheinung, die wohl von der unmittelbaren Einwirkung des Helleboreïn auf das Herz herrühren dürfte.

Die Betrachtung jener Figuren ergibt weiter, dass die Ungleichmässigkeiten wohl oft an beiden Arterien in gleicher Weise ablaufen, dass aber nicht minder oft ausgesprochene Incongruenzen in dieser Richtung bestehen, z. B. gleichzeitig an der einen Arterie Bigeminus, an der anderen aber gleichmässiger Puls verzeichnet wird, an der einen Pulsus intermittens, an der anderen Pulsus bigeminus, an der einen ein abnorm grosser, an der anderen ein abnorm kleiner Puls u. s. w. Auch sind die Perioden an der einen Arterie oft ausgesprochener als an der anderen, oder sie sind an den beiden Arterien gegeneinander verschoben u. dgl. mehr. Sobald man aber durch Aussetzen der künstlichen Lüftung an curarisirten Thieren unter diesen Umständen Vagusreizung herbeiführt, prägt sich diese an beiden Arterien in ganz gleicher Weise aus (Taf. IV, Fig. 8), was ich Openchwoski gegenüber hervorheben muss, dem es „schien, als ob nach Helleboreïnvergiftung die elektrische Reizbarkeit der hemmenden Fasern im rechten Ventrikel abgenommen hätte“ (a. a. O. S. 207). Eine sehr bemerkenswerthe Erscheinung ist das Auftreten von einzelnen, von einer kürzeren oder längeren Reihe sehr abgeschwächter Pulse gefolgten Colossalpulsen auf den Curven (Taf. IV, Fig. 7, 9, Taf. VI, Fig. 6). Diese Erscheinung, die mit der oben erwähnten beträchtlichen Locomotion des Herzens zusammenfiel, war an der Carotis immer am stärksten ausgeprägt, ja sie konnte wohl bei überaus kräftiger Ausprägung an der Carotis an der Pulmonalis kaum angedeutet sein.

Kam es dann im weiteren Verlaufe zu vorübergehendem oder bleibendem Erlöschen der geregelten Herzthätigkeit, so machte sich dies an den Curven durch das Verschwinden der Pulswellen an beiden Arterien gleichzeitig (Taf. V, Fig. 2) oder zunächst nur an der einen Arterie bemerkbar (Taf. VI, Fig. 1, 4). Dabei

war das Absinken des Druckes an der Carotis stets weit beträchtlicher als an der Pulmonalis, was vollständig begreiflich ist, wenn man erwägt, dass der Abfluss des Blutes aus dem Lungenkreislauf unter diesen Umständen infolge der insufficienten Thätigkeit des linken Vorhofes behindert ist. Tritt nach dem Verschwinden der Pulswellen wieder eine Periode geregelter Herzthätigkeit auf, so kommt es in dem Falle, dass dies zunächst nur oder wenigstens vorzugsweise an der Carotis ausgeprägt erscheint, vorerst zu einem Absinken des Druckes in der Pulmonalis (Taf. VI, Fig. 1—3), weil unter diesen Umständen infolge der Entleerung des linken Vorhofes das Blut aus dem kleinen Kreislauf abfliesst, ohne dass es zu einem genügenden Nachschub vom rechten Herzen her käme.

Umgekehrt kann es zu einem Steigen des Druckes in der Pulmonalis bei sinkendem Drucke in der Carotis kommen (Taf. VI, Fig. 2), wenn bei anhaltender Lähmung des linken Vorhofes der rechte Ventrikel durch eine schwache von ganz flachen Wellen auf der Pulmonaliscurve markirte Thätigkeit, Blut in den Lungenkreislauf fördert, das nicht vom Vorhof herausgepumpt wird.

So findet die paradoxe Erscheinung, dass bei Wiederbeginn der Herzthätigkeit Steigen des Druckes in der Carotis mit dem Sinken derselben in der Pulmonalis zusammenfallen kann, und dass beim Erlöschen derselben zuweilen das umgekehrte Verhalten zu beobachten ist, in der Incongruenz hinsichtlich des Auftretens und Verschwindens der Herzthätigkeit ihre Erklärung. Die ausgeprägte Periodicität, welche die Herzthätigkeit unter diesen Umständen zeigen kann, geht aus Fig. 2—6 auf Taf. V und Fig. 1—3 auf Taf. VI wohl zur Genüge hervor. Hievon geben die Figuren auf der Taf. V allerdings nur die Carotispulse wieder, da an der Pulmonalis keine deutlichen Pulswellen mehr verzeichnet wurden, erstere sind aber vom Beginn der periodischen Thätigkeit bis zum vollständigen Erlöschen der Herzbewegung abgebildet, um ein vollständiges Bild der Erscheinung zu geben. Es ist hiemit der Beweis geliefert, dass die von Luciani am ausgeschnittenen Froschherzen bei Füllung desselben mit blutkörperchenfreiem Serum und von Rossbach unter sonst gleichen Versuchsbedingungen bei Anwendung von Erstickungsblut oder

schwachen Veratrinlösungen beobachtete periodische Function des Herzens auch beim Säugethier auftreten kann.

Dass die Neigung rhythmischer Functionen, beim Erlöschen zunächst in periodische überzugehen, eine im Thierreiche weitverbreitete ist, haben mich übrigens auch gelegentliche mikroskopische Beobachtungen an den Chromatophoren in ausgeschnittenen Hautstücken von Octopus gelehrt, und bei dem jüngst in Basel abgehaltenen internationalen Physiologencongress hat Lombard berichtet, dass bei Ermüdung der willkürlichen Muskeln des Menschen „Perioden von fast vollkommenem Verlust der Kraft mit solchen von wiedergewonnener Kraft abwechseln.“ [1]

Auch die geschilderten Erscheinungen am Säugethierherzen bei Helleboreïnvergiftung sind im Wesentlichsten nichts anderes als eine Ermüdungserscheinung, die sich anscheinend hauptsächlich an den strotzend gefüllten Vorhöfen vollzieht, unter denen wieder der rechte nicht selten jene Erscheinung früher darbietet, was mit meinen oben angeführten Erfahrungen hinsichtlich des raschen Erlahmens des rechten Herzens bei seiner Ausdehnung im Einklange steht.

Nach Angaben von Bezold (a. a. O. S. 285), der nach Beseitigung des Verschlusses der Kranzarterien einzelne kräftige Contractionen periodisch mit Flimmern des Herzmuskels bei Kaninchen abwechseln sah, kommt diese periodische Function des Säugethierherzens übrigens nicht blos der Ermüdung, sondern auch der Erholung desselben zu.

Die nahe Verwandtschaft der Erscheinung des Flimmerns, das keine Pulswellenzeichnung mehr bedingt, mit den bei sogenanntem Collaps auch am Menschen auftretenden sehr frequenten und schwachen Systolen, spricht sich bei der Helleboreïnvergiftung an dem Übergang der einen in die andere Erscheinung deutlich aus (Taf. VI, Fig. 1—3). Sehr wahrscheinlich haben wir ferner in dem beim Menschen mittels des Tastsinns beobachteten Pulsus myurus deficiens recurrens [2] nichts anderes zu erblicken, als einen den eben angeführten Figuren analogen Ausdruck periodischen Erlöschens der Herzthätigkeit.

---

[1] Bericht von J. Gad. Centralblatt für Physiologie 1889, S. 319.

[2] Vergleiche Landois. Die Lehre vom Arterienpuls. Berlin 1872, S. 250, 251.

Die in den vorliegenden Blättern mitgetheilten Beobachtungen lehren aber, dass nicht nur eine ungleichzeitige Thätigkeit der beiden Ventrikel am fortlebenden Herzen keineswegs eine physiologische Unmöglichkeit ist, sondern dass den beiden Herzhälften sogar ein nicht unerheblicher Grad von Selbständigkeit hinsichtlich ihrer Thätigkeit zukommt.

Beim Hinblik auf diese Selbständigkeit in der Contraction der Herzhälften „trotz gemeinsamer Muskulatur" darf übrigens nicht unberücksichtigt bleiben, aus wie kleinen Segmenten sich die Herzmuskelfaser zusammensetzt.

Nach den angeführten Beobachtungen an Kaninchen und Hunden im Zusammenhange mit den Angaben über die Erscheinungen bei der gewöhnlich mit Zeichen von Dyspnoe einhergehenden Hemisystolia cordis am Menschen erscheint es mir durchaus wahrscheinlich, dass die letztere durch eine auf das linke Herz beschränkte, oder wenigstens vorzugsweise an diesem sich abspielende Unregelmässigkeit in der Schlagfolge bedingt ist. Es dürfte sich dies in geeigneten Fällen durch gleichzeitige Verzeichnung des Arterien- und Venenpulses mittels Transmissionsphygmographen auf langem berusstem Papier vollständig sicherstellen lassen, da Unregelmässigkeiten des Herzschlages innerhalb eines längeren Zeitraumes gewöhnlich wechseln, beziehungsweise Perioden rhythmischer Thätigkeit interferiren, und die Betrachtung der beiden Curvenreihen unter solchen Verhältnissen insbesondere an den Stellen, wo die unregelmässigen in regelmässige Pulse übergehen, sowohl die Bedeutung der scheinbaren Pulsintermissionen an den Arterien ergeben, als die Frage nach der Mitbetheiligung des rechten Ventrikels an diesen Unregelmässigkeiten lösen dürfte. Bedingungen für das Eintreten solcher Unregelmässigkeiten sind ja in den Fällen von Hemisystolia cordis in den bestehenden Herzfehlern, in der meist ausdrücklich hervorgehobenen Dyspnoe und in der kaum minder oft erwähnten Darreichung von Digitalis zur Genüge gegeben gewesen, und der Umstand, dass die Hemisystolie nur zeitweilig beobachtet wurde, beziehungsweise mit dem Auftreten hoher rhythmischer Pulsfrequenz an der Arteria radialis verschwand, spricht gleichfalls zu Gunsten der oben angeführten Deutung dieser Erscheinung.

Erklärung der Abbildungen.

Sämmtliche Figuren, mit Ausnahme von Fig. 8, 11, Taf. II und Fig. 9, 10, Taf. V, die vom Hunde herstammen, rühren von Kaninchen her und sind, abgesehen von der mittels Quecksilbermanometer verzeichneten Fig 3 auf Taf. III mittels des Hürthle'schen Gummimanometers gewonnen. Die mit *c* bezeichneten Curven geben die Carotispulse wieder, die mit *p* bezeichneten die Pulmonalispulse.

Die auf der Abscisse verzeichneten niederen Striche markiren Secunden die höheren durch einen zweiten Strich verbundenen den Zeitpunkt und eventuell die Dauer eines Eingriffes. Die in der nachfolgenden Erklärung der Figuren vorkommenden Bezeichnungen *V* — und *V*+ bedeuten Aussetzen und Wiederaufnahme der künstlichen Lüftung, *HA* zu und auf Verschluss und Öffnung der Hirnarterien, *Ao* zu und auf Verschluss und Öffnung der Aorta thoracica und *J* Reizung mittels des inducirten Stromes bei Verwendung von 1 Daniell und dem durch die Zahl angegebenen Rollenabstand

Sämmtliche Curven sind von links nach rechts zu lesen.

Tafel I.

Fig. 1, 4, 5, 9. Beim ersten Zeichen *V* –, beim zweiten Zeichen *V*+.
„ 2. Beim ersten Zeichen *V* —, beim zweiten *HA* zu, beim dritten *HA* auf. beim vierten *V*+.
„ 3, 6, 10. Einblasen von Tabakrauch in die Nase beim spontan athmenden Thiere.
„ 8. Beim ersten Zeichen *Ao* zu, beim zweiten *Ao* auf.
„ 11. *V*+ nach vor Beginn der Figur anhebenden *V* —.

Tafel II.

Fig. 1—4. Beim ersten Zeichen *HA* zu, beim zweiten *HA* auf.
„ 5. Vom ersten zum zweiten Zeichen Reizung eines peripheren Vagusstumpfes *I* 10.
„ 6. Dasselbe; beim ersten und zweiten Zeichen *J* 8, beim dritten *J* 6.
„ 7 und 12. Beim ersten Zeichen *A o* zu, beim zweiten *A o* auf.

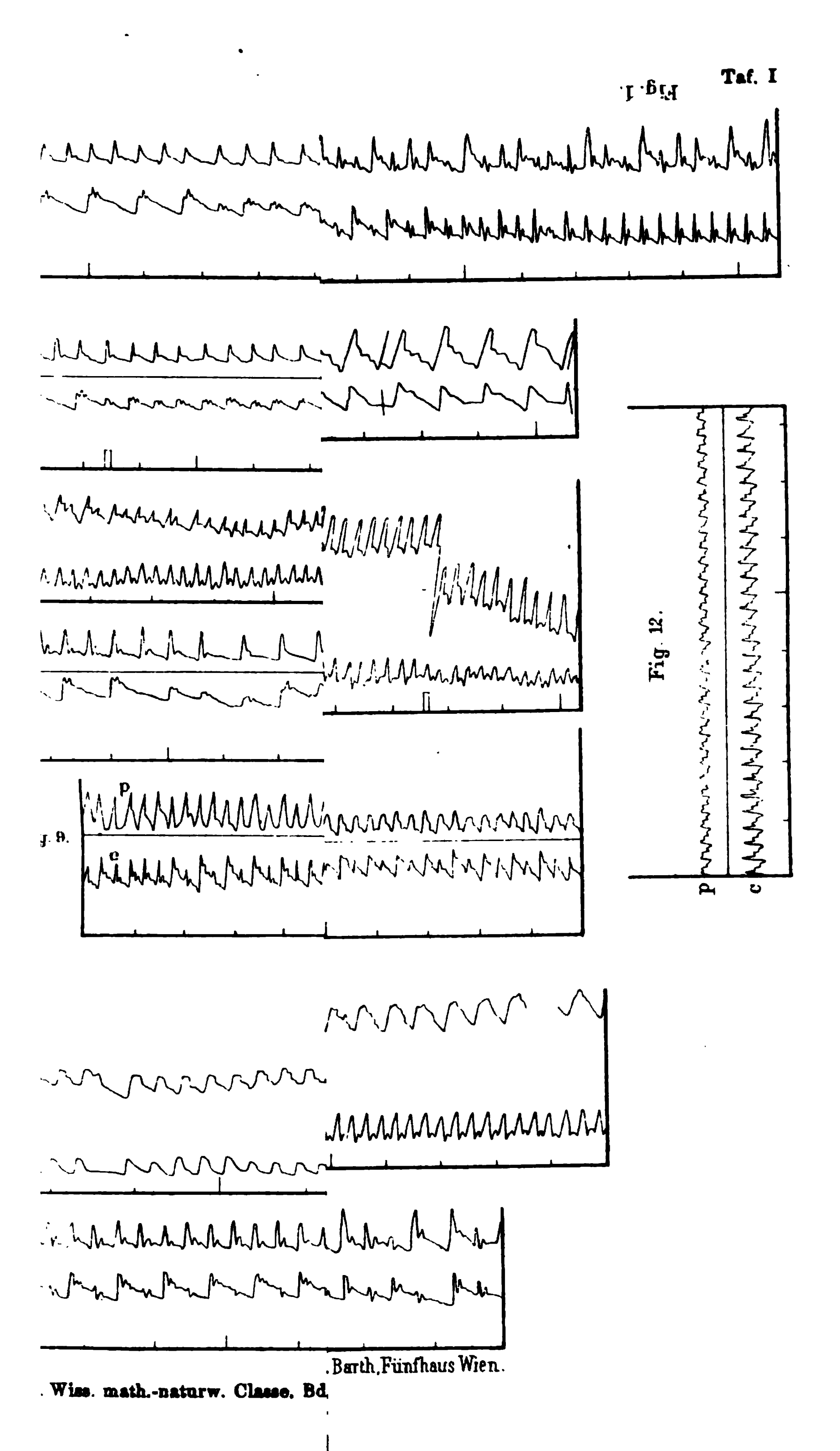
Tafel III.

Fig. 1. Beim ersten Zeichen *HA* zu, beim zweiten *HA* auf.
„ 2. Beim Zeichen intravenöse Injection von *0*, 125 Chloralhydrat.
„ 3. Beim ersten Zeichen *V* —, beim zweiten intravenöse Injection von Helleboreïn, beim dritten *V*+.
„ 4. Beim ersten Zeichen *Ao* zu, beim zweiten *Ao* auf.
„ 5. Vom ersten zum zweiten Zeichen Verschluss des Stammes der Arteria pulmonalis.

Tafel IV.

Die sämmtlichen Figuren geben die verschiedenen Erscheinungsformen der Ungleichmässigkeit des Herzschlages und der Incongruenz in der Thä-

Taf. I



. Barth, Fünfhaus Wien.



tigkeit der beiden Ventrikel bei Helleboreïnvergiftung wieder. Bei Fig. 8 markirt das erste Zeichen $V-$, das zweite $V+$.

Tafel V.

Fig. 1, 7. Beim ersten Zeichen *HA* zu, beim zweiten *HA* auf.

„ 2—6. Periodische Thätigkeit und Erlöschen des Herzschlages nach Helleboreïnvergiftung. Die Curven stammen von einem und demselben Thiere her.

Tafel VI.

Fig. 1—4. Periodische Thätigkeit und Erlöschen des Herzschlages nach Helleboreïnvergiftung. Fig. 1—3 von einem und demselben Thiere.

„ 6. Colossalpulse nach Helleboreïnvergiftung.

II. SITZUNG VOM 16. JÄNNER 1890.

Das Präsidium des Niederösterreichischen Gewerbe-Vereines in Wien ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an dem Jubiläum des fünfzigjährigen Bestandes dieses Vereines ein, welches am 28. Februar d. J. stattfinden wird.

Das Präsidium der Physikalisch-ökonomischen Gesellschaft zu Königsberg in Preussen übermittelt die Einladung zu der am 22. Februar d. J. stattfindenden Feier des hundertjährigen Bestehens dieser Gesellschaft.

Herr Prof. W. F. Loebisch in Innsbruck übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Herrn Dr. Paul Mohr: „Über die Einwirkung von Anilin auf Benzolhexachlorid".

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Stereochemische Studien". I.

Der Vorsitzende Herr Hofrath Prof. J. Stefan überreicht eine zweite Mittheilung: „Über elektrische Schwingungen in geraden Leitern".

Herr Prof. Dr. Franz Toula überreicht seinen Bericht über die im Auftrage der akademischen Boué-Stiftungs-Commission ausgeführten geologischen Untersuchungen im östlichen Balkan und in den angrenzenden Gebieten.

III. SITZUNG VOM 23. JÄNNER 1890.

Der Secretär legt das Heft X. (December 1889), Schlussheft des X. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Die Commission für das Zweihundertjährige Jubiläum der Mathematischen Gesellschaft in Hamburg übermittelt die Einladung zu der am 15. Februar d. J. stattfindenden feierlichen Sitzung dieser Gesellschaft.

Das c. M. Herr Prof. G. v. Escherich in Wien übersendet eine Abhandlung von Dr. A. Schwarz, betitelt: „Zur Theorie der reellen linearen Transformationen und der Lobatschefsky'schen Geometrie".

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung des Herrn Edmund Jüssen in Wien: „Über pliocäne Korallen von der Insel Rhodus" vor.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Edmund Poppy, Ingenieur in Wien, vor, mit der Aufschrift: „Abhandlung über die Theorie selbstthätiger Ventile, mit besonderer Rücksicht auf das vom Verfasser erfundene und patentirte Ventil-System und dessen Anwendung bei der Construction schnell gehender Pumpen, Gebläse und Compressoren".

Das c. M. Prof. Victor v. Ebner in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Strittige Fragen über den Bau des Zahnschmelzes".

Herr Dr. L. v. Hepperger, Privatdocent für Astronomie an der k. k. Universität zu Wien, überreicht eine Abhandlung betitelt: „Integration der Gleichungen für die Störungen der Elemente periodischer Kometen von geringer Neigung durch die Planeten Erde, Venus und Mercur".

Strittige Fragen über den Bau des Zahnschmelzes

von

Prof. V. v. Ebner in Wien,
c. M. k. Akad.

(Mit 2 Tafeln.)

Aufgefordert, für das als Sammelwerk gedachte Handbuch der Zahnheilkunde, welches Herr Dr. J. Scheff herauszugeben im Begriffe ist, das Capitel „Histologie der Zähne" zu bearbeiten, fühlte ich bei den ersten vorbereitenden Schritten für meine Aufgabe, dass es nicht möglich sein würde, in einigen wichtigen, die Structur des Zahnschmelzes betreffenden Fragen eine bestimmte Meinung zu vertreten, ohne neue Untersuchungen anzustellen.

Da aber ein Handbuch nicht der passende Ort ist, um controverse Fragen auf Grund neuer Untersuchungen eingehend zu erörtern, entstand die vorliegende Abhandlung.

Einer der dunkelsten Punkte sind die im Jahre 1837 von Retzius[1] beschriebenen bräunlichen Parallelstreifen des Schmelzes. Alle Versuche, dieselben verständlich zu machen, sind bisher vergeblich gewesen, und es ist heute noch der Ausspruch Waldeyer's[2] gerechtfertigt, dass sich eine genügende Erklärung der bräunlichen Streifen nicht geben lasse. Es handelt sich aber dabei um ein relativ grobes, schon bei schwacher Vergrösserung auffälliges Structurverhältniss. Es wurde daher in erster Linie der Versuch gemacht, diesen strittigen Punkt aufzuhellen. Nicht minder unklar als die bräunlichen Parallelstreifen sind die Quer-

---

[1] Müller's Arch. 1837.

[2] Handbuch der Lehre von den Geweben. Herausgeg. von S. Stricker, S. 340.

streifen der Schmelzprismen, die ebenfalls bis heute nicht befriedigend erklärt sind. Um dieses Structurbild zu verstehen, schien es nothwendig, den inneren Bau der Schmelzprismen nach verschiedenen Richtungen zu untersuchen und insbesondere die Ätzerscheinungen, das Verhalten der Prismen gegen mechanische Eingriffe, sowie das Verhalten im polarisirten Lichte eingehend zu prüfen. Die von allen controversen Fragen der Schmelzstructur merkwürdigste, ist aber die Frage nach dem Verhalten des Schmelzes zum Zahnbeine und nach der Existenz von Canälchen im Schmelze. Gibt es Fortsetzungen der Zahncanälchen in den Schmelz, existiren im Schmelze besondere Canäle? In innigem Zusammenhange mit diesen beiden steht die ebenfalls in widersprechender Weise beantwortete Frage, ob zwischen den Prismen eine Kittsubstanz vorhanden ist oder nicht. Während die Frage nach der Bedeutung der Querstreifung der Schmelzprismen bis zu einem gewissen Grade von den anderen unabhängig ist, stellte sich im Verlaufe der Untersuchung heraus, dass die Frage nach der Existenz einer interprismatischen Kittsubstanz und nach dem Vorkommen von Hohlräumen in derselben in innigem Zusammenhange steht mit der zuerst aufgeworfenen nach der Bedeutung der bräunlichen Parallelstreifen von Retzius.

Bei dem vielfachen Ineinandergreifen dieser Fragen konnte es bedenklich erscheinen, bei der Darstellung der Resultate denselben Gang einzuhalten, welchen im Grossen und Ganzen die Untersuchungen genommen hatten. Indessen schien es doch von einem gewissen Vortheile, das etwas umfangreiche Capitel über die Retzius'schen Linien vorauszuschicken, um später den Gang der Darstellung feinerer Structurverhältnisse nicht mehr unterbrechen zu müssen.

Die Untersuchungen wurden grösstentheils an Menschenzähnen gemacht und wo nicht ausdrücklich von Thierzähnen die Rede ist, welche zur Aufklärung gewisser Punkte herangezogen werden mussten, beziehen sich die Angaben stets auf menschliche Zähne.

Dass ein besonderes Capitel über die Schreger'schen Faserstreifen handelt, dürfte vielleicht auffallen, da die Bedeutung dieser Streifen, als Folge schichtweise entgegengesetzter Verlaufsrichtung der Schmelzprismen, nicht zweifelhaft ist. Doch schien

es zweckmässig, auf die Eigenthümlichkeiten dieser Streifen desshalb einzugehen, weil dadurch am besten bewiesen werden kann, dass die bräunlichen Streifen von **Retzius** nicht durch ähnliche Ursachen, wie die Faserstreifen, bedingt sein können.

I. Die bräunlichen Parallelstreifen von Retzius.

Sie erscheinen an Querschliffen von Zahnkronen gewöhnlich der Oberfläche des Schmelzes parallel orientirt (Fig. 1); an Längsschliffen aber sind sie mässig, etwa unter Winkeln von 15—30° gegen die Zahnoberfläche geneigt (Fig. 2 und 3). Sie erreichen in der Regel nach der Richtung gegen die Zahnkrone die Schmelzoberfläche, verlieren sich jedoch in der Richtung gegen die Zahnwurzel meistens in der Tiefe, ohne die Grenze von Schmelz und Zahnbein zu erreichen. Die ganze Anordnung der Linien ist derart, dass sie, als Durchschnitte von Schichten gedacht, einer schichtweisen Ablagerung des Schmelzes ihre Entstehung verdanken könnten. In der That haben **Retzius**, **Kölliker** u. A. diese Annahme gemacht. Aber selbst wenn sie richtig wäre, klärt diese Annahme in keiner Weise das Structurverhältniss auf, welches die Sichtbarkeit der Streifen bedingt. In dieser Richtung sind verschiedene Erklärungsversuche gemacht worden. **Retzius** selbst äussert sich sehr vorsichtig und gibt nur vermuthungsweise an, die bräunlichen Parallelstriche könnten entweder von dem Zusammentreffen der Querstreifen übereinander liegender Schmelzprismen oder von einer eigenthümlichen Pigmentirung, wahrscheinlich aber von beiden Ursachen herrühren. Dass die Streifen durch Pigment bedingt seien, wurde seitdem oft behauptet; namentlich hat **Hertz**[1] diese Ansicht entschieden vertheidigt. Sehr reservirt äussert sich über die Pigmentnatur der Streifen J. N. **Czermak**;[2] er macht aber eine Bemerkung, welche, wie ich glaube, den Keim zu einer richtigen Erklärung der räthselhaften Linien enthält. Diese Bemerkung lautet: „Nur in einigen wenigen Fällen glaube ich mich überzeugt zu haben, dass die beschriebenen Streifen nicht immer von einer eigen-

---

[1] **Virchow's** Arch., Bd. 37 (1866).

[2] Zeitschr. f. wissensch. Zool., Bd. II (1850).

thümlichen physikalischen oder chemischen Beschaffenheit des Schmelzes herrühren, sondern dass sie manchmal auch durch sehr zahlreiche dünne Schmelzcanälchen, welche in einer dichten Reihe angeordnet sind, bedingt werden".[1] Kölliker[2] sieht in den Streifen Zwischenräume zwischen den Prismen und Baume[3] nimmt als Ursache der braunen Farbe Luft an. Gegen einen wirklichen Farbstoff spricht die bekannte, insbesondere von J. Kollmann[4] ausdrücklich gegen die Pigmentnatur der Streifen geltend gemachte Thatsache, dass dieselben nur im durchfallenden Lichte bräunlich, im auffallenden Lichte aber weiss erscheinen. Wahre Pigmentirungen des Schmelzes, wie sie z. B. bei den Nagezähnen des Eichhörnchens, des Bibers etc. vorkommen, verhalten sich aber ganz anders. In solchen Fällen wahrer Braunfärbung ist das Pigment diffus in gleichmässiger Vertheilung in der äusseren Lage des Schmelzes und erscheint deutlich braun nicht nur im durchfallenden, sondern auch im auffallenden Lichte. Der Umstand, dass die bräunlichen Parallelstreifen im auffallenden Lichte weiss, genauer gesagt in einem bläulichen Weiss, welches zu dem Braun im durchfallenden Lichte complementär ist, erscheinen, lässt kaum daran zweifeln, dass es sich um eine Interferenzerscheinung handelt, welche durch besondere Bedingungen für die Brechung und Reflexion des Lichtes im Bereiche der bräunlichen Parallelstreifen ihre Erklärung finden muss. Kollmann hat die Erklärung in Zickzackbiegungen der Schmelzprismen, welche auch von Czermak angenommen werden und welche — nach Kollmann — durch periodischen Druck während der Entwicklung des Schmelzes entstehen sollen, zu finden geglaubt.

Indessen steht auch diese Erklärung mit den Thatsachen nicht in genügender Übereinstimmung. An den fraglichen Stellen ist gewöhnlich nichts Auffälliges in Bezug auf den Verlauf der Schmelzprismen zu bemerken; bei der Untersuchung mit stärkerer Vergrösserungen findet man sie im Wesentlichen vor und nach der Durchsetzung der bräunlichen Streifen dieselbe Verlaufsrichtung beibehalten. An Querschliffen, seltener an Längsschliffen,

[1] l. c. S. 305.
[2] Mikroskop. Anat. Leipzig, 1852, II., S. 76.
[3] Odontologische Forschungen, Leipzig 1882, I. Bd., S. 121.
[4] Zeitschr. f. wissensch. Zool., Bd. XXIII, S. 386.

erhält man manchmal den Eindruck, als lägen die Streifen an Stellen, wo scharfe Knickungen von Prismen vorkommen; allein eine genauere Untersuchung lässt, wenigstens in der Regel, sicher erkennen, dass es sich um Kreuzungen von Prismen handelt, die in übereinander liegenden Gürteln nach verschiedenen Richtungen ziehen. Zudem sieht man solche Bilder fast nur in den mittleren Schichten des Schmelzes; die äussersten Schmelzlagen, in welchen gerade die bräunlichen Parallelstreifen am schärfsten hervortreten, zeigen auch am Querschliffe meistens eine nur geringe Divergenz der Schmelzprismen.

Eine genauere Analyse der Erscheinungen ergibt zunächst, dass die fraglichen Streifen besonders deutlich an Schliffen von trockenen Zähnen zu sehen sind. Sie treten sowohl an polirten Schliffen, die ohne jede Flüssigkeit untersucht werden, hervor, als an Schliffen, die in Wasser, Glycerin, Ölen etc. oder in Canadabalsam oder Damarlack eingeschlossen sind. Die Lackpräparate zeigen sie besonders deutlich. Bei der Untersuchung mit schwachen Vergrösserungen erkennt man, dass die Streifen nahe der Oberfläche des Schmelzes besonders dunkel und deutlich sind, während sie in den tieferen Lagen des Schmelzes stellenweise mehr zurücktreten und häufig nicht bis an die Grenze des Zahnbeines zu verfolgen sind. Manchmal fehlen die Streifen auf grössere Strecken vollständig oder sie erscheinen streckenweise unterbrochen. Die Distanz der scharf hervortretenden Streifen ist eine wechselnde; gegen die Kaufläche, wo sie oft sehr spärlich sind, im Allgemeinen grösser, als gegen die Schmelzgrenze. An rein axialen Längsschliffen erhielt ich als Mittelzahlen von Stellen, wo regelmässiger angeordnete Streifen sich vorfanden, 13—50 μ. Kölliker gibt 0·016—0·03 Linien an, das ist 36—68 μ. Am unteren Theile der Krone sind die Streifen gegen die Oberfläche meistens am dichtesten gedrängt und am schärfsten hervortretend. Sie laufen in seichte Furchen aus (Fig. 2 und 3), die, wie schon Kölliker vermuthet, den Furchen, welche zwischen den feinen, querlaufenden Wülstchen an der Schmelzoberfläche sich befinden, entsprechen. Das ergibt sich daraus, dass die von Czermak[1] über die Distanz dieser — schon Leeuwenhoek bekannten —

---

[1] A. a. O. S. 297.

Wülstchen gemachten Angaben, mit den Befunden über die Distanz der Retzius'schen Streifen übereinstimmen. Am untersten Theile der Zahnkrone gehen nach Czermak auf eine Drittellinie 24—28 Wülstchen, woraus sich eine Distanz derselben von 27—31 μ ergibt. Misst man aber die Distanz der scharf markirten Retzius'schen Streifen am Längsschliffe in der genannten Gegend, so findet man sie im Mittel etwa zwischen 26—30 μ schwankend. Dies gilt nur für die bleibenden Zähne; den Milchzähnen fehlen mit den feinen Querwülsten der Schmelzoberfläche[1] auch die regelmässig geordneten dichtgedrängten Retzius'schen Linien.

Mit starker Vergrösserung erkennt man, dass die Retzius'schen Streifen in zwei Hauptarten und verschiedenen untergeordneten Formen auftreten (Fig. 3 und 4), die aber alle als gemeinsamen Charakter Spalten zwischen den Schmelzprismen aufweisen, welche mit einer schwach lichtbrechenden Substanz erfüllt sind. Dort wo die bräunlichen Streifen in hellen, durchsichtigen Schmelz übergehen, verlieren sich die Spalten und die benachbarten Schmelzprismen sind dann mit einer ziemlich stark lichtbrechenden Masse verbunden. Es muss hier vorläufig bemerkt werden, dass die Schmelzprismen nicht, wie das oft behauptet wurde, ohne jede nachweisbare Zwischensubstanz dicht aneinander liegen, sondern dass vielmehr zwischen den Schmelzprismen eine, wenn auch spärliche, an organischer Substanz aber relativ reiche Zwischen- oder Kittsubstanz vorhanden ist. In dieser Kittsubstanz, deren Dicke zwischen je zwei Schmelzprismen etwa 1 μ beträgt, liegen die erwähnten Spalten, deren Querdurchmesser jenem der Dicke der Kittsubstanz zwischen zwei Schmelzprismen wenig nachgibt. Die Spalten verhalten sich an Schliffen trockener Zähne wie lufterfüllte Räume. Sie erscheinen bei starker Vergrösserung schwarz bei hoher Einstellung; sie werden hell in röthlichem Tone bei tiefer Einstellung. Ihr Verhalten im auffallenden Lichte entspricht ebenfalls einem lufthaltigen Raume, sie erscheinen hell weiss. Gegen diese Erklärung scheint zu sprechen, dass Einlegen in Wasser, Glycerin, Alkohol und Öle etc. die lufterfüllten Räume nicht mit Flüssigkeit erfüllt, was bekanntlich bei den luftführenden Höhlen

[1] Czermak a. a. O.

und Röhrchen des Knochens und Zahnbeines bei trockenen Schliffen mehr weniger vollständig der Fall ist. Allein bei den lufterfüllten Spalten der bräunlichen Parallelstreifen wird das Eindringen von Flüssigkeit in der Regel dadurch verhindert, dass dieselben entweder nur nach einer Seite eine feine Öffnung haben, nach der andern aber blind endigen, oder wohl auch allseitig geschlossen sind. Es gibt übrigens doch ein Mittel die bräunlichen Parallelstreifen, beziehungsweise die in ihnen enthaltene Luft zum Verschwinden zu bringen. Dieses Mittel ist: Auskochen der Schliffe. Relativ rasch kommt man zum Ziele, wenn die Schliffe einige Stunden in Kalilauge gebracht werden, welche man auf dem Wasserbade erhitzt. Kochen der Kalilauge ist besser zu vermeiden, weil sonst die Schliffe zertrümmert werden. Durch einfaches Auskochen in Wasser bringt man die bräunlichen Streifen ebenfalls grösstentheils zum Verschwinden; doch trotzen einzelne, namentlich an etwas dickeren Schliffen auch tagelangem Kochen.

Die raschere und ausgiebigere Wirkung der Kalilauge beruht wahrscheinlich darauf, dass die interprismatische Kittsubstanz quillt, während gleichzeitig das Gas in den Spalten verdrängt und wohl auch theilweise absorbirt wird. Abgesehen von vereinzelten, lufthaltigen Spalten bleibt an den ausgekochten Schliffen von den bräunlichen Parallelstreifen im Allgemeinen nichts übrig, als eine helle Linie, deren Deutung später gegeben werden soll. Für den Gasgehalt der bräunlichen Parallelstreifen spricht ferner die Thatsache, dass an Schliffen von feuchten Zähnen, die auch während des Schleifens niemals trocken wurden, die bräunlichen Parallelstreifen fehlen, beziehungsweise ein ganz anderes Aussehen zeigen, als an trockenen Schliffen. An solchen Schliffen sieht man zwar auch bisweilen Spalten, aber sie sind nicht so schwach lichtbrechend und erscheinen daher auch nicht schwarz, beziehungsweise braun, wie an Trockenschliffen; sie zeigen, kurz gesagt, ein Ansehen, als wenn sie von einer Flüssigkeit erfüllt wären, die das Licht schwächer bricht, als die Kittsubstanz zwischen den Prismen. Es ist daher auf Grund der mikroskopischen Analyse die Ansicht wohl begründet, dass die bräunlichen Parallelstreifen trockener Schliffe auf gashaltigen, feinen Spalten zwischen den Schmelzprismen beruhen, welche am

feuchten Zahne mit einer mehr weniger flüssigen Substanz erfüllt sind. Im einfachsten Falle (Fig. 4, *c*) ist ausser den erwähnten Spalten zwischen den Prismen an den bräunlichen Parallelstreifen nichts zu sehen; die Prismen selbst erscheinen hell und durchsichtig, wie ausserhalb der bräunlichen Stellen. In anderen Fällen (Fig. 4, *b*) scheinen die Prismen selbst wie gebräunt; bei starker Vergrösserung sieht man eine Art dunkle Körnung auf den Prismen, welche bei schwacher Vergrösserung, wie eine diffuse Bräunung der Prismen erscheint. Bei stärkerer Vergrösserung ergibt sich, dass fein vertheilte Luft rings um die Prismen an den bräunlichen Streifen vorhanden ist, wodurch der Anschein entsteht, als wären die Prismen gefärbt. Solche Fälle scheinen Hannover [1] und Hertz vorzüglich berücksichtigt zu haben. Ein dritter Fall (Fig. 4, *a*) ist endlich der, wo zu der einen oder zu beiden erstgenannten Ursachen der Braunfärbung noch hinzukommt, dass längs einer grossen Strecke des bräunlichen Streifens Brüche der Schmelzprismen deutlich hervortreten. Diesem Falle, welcher der auffälligste von allen ist, begegnet man regelmässig an Längsschliffen nahe der Schmelzoberfläche, wo die Streifen am schärfsten sind. Die Querbrüche der Prismen sind fast ausnahmslos muschelig; die Kittsubstanz springt um das Bruchende vor, während die Mitte der Prismenfläche am meisten vertieft ist. Häufig erscheinen die neben einander liegenden Bruchenden der Prismen wie eingetiefte Stufen einer Treppe oder wie eine Art Zähnung. Auf diese Weise entstehen zahlreiche kleine, dicht aneinander gedrängte Gruben, welche wie Concavlinsen wirken, und daher einen ähnlichen Effect bedingen, wie total reflectirende, gashältige Räume. Die Wirkung dieser Gruben ist eine um so auffälligere, als der Brechungsquotient der Schmelzprismen ein sehr hoher, 1.6 übersteigender ist, wie hier vorläufig bemerkt sein möge. Es ist klar, dass diese zuletzt genannte physikalische Ursache, welche bei einem grossen Theile der bräunlichen Parallelstreifen eine wesentliche Rolle spielt, nicht zugleich mit den beiden andern zum Verschwinden gebracht werden kann. Die Wirkung der reihenweise geordneten Faserquerbrüche bleibt natürlich auch

[1] Abhandl. der Leopold. Karolin. Akademie der Naturf. Breslau und Bonn, 1856.

nach dem Auskochen bestehen und fehlt begreiflicher Weise auch an den Schliffen feuchter Zähne nicht, weil sie unabhängig ist von dem Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Luft in den Spalten der Kittsubstanz. Wo der Schliff muschelige Bruchflächen der Prismen längs der bräunlichen Parallelstreifen bewirkt hat, sind dieselben unmittelbar und leicht mittelst des Mikroskopes schon bei mittlerer Vergrösserung (System 7 Reichert, Apochromat 8 *mm* Brennweite etc.) zu erkennen. Hat man aber dieses Bild einmal eingehend studirt, dann gelingt es auch an den Stellen, wo längs der bräunlichen Parallelstreifen die Prismen fast glatt abgeschliffen sind, zu erkennen, dass auch hier Unterbrechungen der Prismen vorliegen.

Es wird dann die ganze Reihe der so mannigfaltigen Erscheinungsformen der bräunlichen Parallelstreifen der ersten Hauptart begreiflich. Die Braunfärbung der Parallelstreifen erster Art rührt von Luft her, die zwischen den Schmelzprismen in Spalten sich befindet, welche längs der reihenförmig angeordneten Schliffenden der Prismen an der Oberfläche des Schliffes münden.

Dass Luft in fein vertheiltem Zustande in engen Spalten, Röhrchen oder Bläschen bei durchfallendem Lichte einem Präparate, das bei schwächerer Vergrösserung untersucht wird, eine Braunfärbung ertheilt, ist eine Erscheinung, welche auch an geglühten Knochenschliffen[1] und an geglühten Skelettheilen von Kalkschwämmen und Echinodermen[2] etc. beobachtet werden kann.

Aus den Retzius'schen Streifen lässt sich die Luft durch Auskochen entfernen, und dann erscheint der Schliff nicht mehr braun, sondern farblos. Die Contouren der Prismenenden bleiben aber unter allen Umständen sichtbar, nur in verschiedenem Grade deutlich, je nachdem die Prismen mit muscheligem Bruche abgesplittert oder glatt abgeschliffen sind. Dass man an feuchten Schliffen keine „bräunlichen“ Streifen, wohl aber farblose Streifen sieht, die in ihrer Anordnung den bräunlichen Streifen trockener Schliffe entsprechen, findet ebenfalls durch das Vorstehende seine Erklärung.

---

[1] v. Ebner, Arch. f. mikrosk. Anat., Bd. XXIX., S. 215 und 219.

[2] Derselbe, diese Ber., Bd. XCV, I. Abth., Jahrg. 1887, S. 117 u. f. und S. 142.

Da die bräunlichen Parallelstreifen der ersten Art durch eine Reihe von künstlichen Prismenenden bedingt sind, wird auch die Begrenzung der Streifen vollkommen begreiflich. Die Streifen sind dort scharf begrenzt, wo die Prismenenden liegen und von wo aus die Luft nach der Tiefe dringt; nach der entgegengesetzten Seite sieht man dagegen selten eine scharfe Grenze, weil die Stelle, bis zu welcher die Luft vorgedrungen ist, meistens wie verwaschen in die luftfreien Theile übergeht.

Das ausserordentlich wechselnde Ansehen der Streifen erklärt sich durch die mannigfaltigsten Variationen des Luftgehaltes. Bisweilen reicht die Luft nur wenige Mikren weit, oft aber ist sie so weit vorgedrungen, dass sie den nächstfolgenden Streifen untertieft und ausgedehnte Schmelzpartien so erfüllt, dass diese dunkelbraun bis fast schwarz erscheinen. Die den Bruchrändern der Prismen entsprechenden scharfen Grenzen sind in den oberflächlichen Schmelzlagen sowohl an Längs- als an Querschliffen fast ausnahmslos gegen die freie Zahnoberfläche gerichtet, während die verwaschene Grenze von dieser abgewendet und gegen die Zahnbeinseite gerichtet ist.

Seltener — relativ am häufigsten in den mittleren Schmelzlagen — trifft man auf bräunliche Streifen, welche ihre scharfe Grenze nach innen, die verwaschene aber nach aussen kehren, oder welche nach beiden Seiten verwaschene Grenzen zeigen (Fig. 3, *c*). Dieser letztere Punkt bedarf noch einer besonderen Besprechung.

Die bisher gegebene Erklärung der Retzius'schen Linien erster Art kommt im Wesentlichen darauf hinaus, dass die bräunlichen Streifen von Luft herrühren, welche von der Schliffoberfläche aus, längs abgeschliffener Schmelzprismen, nach der Tiefe verfolgt werden kann. Man sollte also in jedem Falle die Luft bis nahe an die Schliffoberfläche, bis zu den künstlichen Prismenenden verfolgen können. Durchmustert man aber eine Reihe von Zahnschliffen, so wird man immer und immer wieder zahlreichen Stellen begegnen, in welchen die bräunlichen Streifen augenscheinlich in der Tiefe liegen und durch relativ dicke, ganz intacte, luftfreie Schmelzschichten durchschimmern.

Nirgends sieht man an solchen Stellen an der dem Beschauer zugewendeten Schliffläche irgend etwas, was den Verdacht erwecken könnte, dass hier Luft mit der Schliffläche in Ver-

bindung stehe. Wird aber der Schliff umgedreht und die früher nach unten gewendete Schlifffläche nach oben gebracht, so kann man nun in vielen Fällen die Einbruchsstellen der Luft finden. Sind dieselben scharfkantige Prismenbrüche, so erkennt man sie wohl auch, ohne den Schliff umzudrehen, einfach durch Tieferstellen des Tubus des Mikroskopes; wenn das aber nicht der Fall ist, können solche durchscheinende braune Streifen so sehr den täuschenden Eindruck hervorrufen, als wäre die Substanz des Schmelzes ohne jede Beziehung zur Oberfläche gebräunt, dass nur die Betrachtung des Schliffes von der entgegengesetzten Seite Aufklärung bringt.

Es gibt aber unzweifelhaft auch Retzius'sche Streifen zweiter Art, welche mitten in der Substanz des Schliffes liegen und an welchen man weder an der oberen noch an der unteren Schlifffläche die Einbruchsstellen der Luft längs abgeschliffener Prismenenden constatiren kann. Derlei Streifen zeigen dann beiderseits eine verwaschene Grenze, und es muss für dieselben angenommen werden, dass sich in Folge eines Eintrocknungsprocesses im Innern des Schmelzes in der interprismatischen Kittsubstanz Spalträume in gewissen Zonen von Schmelzprismen gebildet haben.

Diese zweite Art von Retzius'schen Linien tritt ebenfalls in zwei untergeordneten Formen auf, welche den früher besprochenen der ersten Art analog sind. Erstens Streifen, an welchen die Spalten nur zwischen den Prismen zu sehen sind, die Prismen selbst daher farblos erscheinen, zweitens Streifen, an welchen die Luft die Prismen rings umgibt, so dass diese selbst gebräunt zu sein scheinen.

Die Streifen der zweiten Art sind es namentlich, welche beim Auskochen in Wasser am längsten widerstehen; es ist dies auch begreiflich, weil das in denselben enthaltene Gas nirgends direct mit der Oberfläche des Schliffes in Verbindung steht. Beim Auskochen in Kalilauge verschwinden diese Streifen der zweiten Art spurlos, da nach dem Verschwinden des Gases keine physikalische Eigenthümlichkeit mehr vorhanden ist, welche die Streifen — wie jene der ersten Art — noch erkennen liesse.

Verfolgt man die Streifen der zweiten Art auf längere Strecken, so sieht man sie häufig an irgend einer Stelle in

Streifen der ersten Art übergehen. Es ist ferner klar, dass durch fortgesetztes Schleifen bis in die Tiefe, in welcher ein Streifen der zweiten Art liegt, dieser schliesslich angeschliffen werden muss. Dann ist aus einem Streifen der zweiten Art ein Streifen der ersten Art geworden, und es ergibt sich somit, dass ein principieller Unterschied zwischen den beiden Arten der Streifen nicht aufgestellt werden kann und dass die oben festgehaltene Unterscheidung einen rein beschreibenden Zweck hat. Es folgt ferner aus dem Mitgetheilten, dass die Zahl der Streifen zweiter Art relativ umso grösser sein muss, je dicker der Schliff ist und relativ umso kleiner, je dünner derselbe ist. In Verfolgung des rein beschreibenden Weges werden wir nun schliesslich auf die Frage geführt, wie es zu den streifenförmigen Ansammlungen von Luft zwischen den Schmelzprismen kommt.

Es ist nun zunächst hier nochmals zu betonen, was ja schon von vornherein wahrscheinlich ist, dass frische, jugendliche Zähne, welche keiner Austrocknung unterlegen haben und bei welchen man auch während des Schleifens und Polirens das Trocknen vermeidet, keine deutlichen Retzius'schen Streifen aufweisen.

An so behandelten Schliffen sieht man da und dort Spalten im Schmelze, aber keine braunen Streifen, wohl aber jene Linien, welche den Contouren abgeschliffener Prismen entsprechen, wie sie nach dem Auskochen trockener Schliffe von den Retzius'-schen Streifen der ersten Art übrigbleiben. Es kann also kein Zweifel darüber sein, dass die bräunlichen Streifen nur eine Folge des Austrocknens sind.

Man könnte nun sagen, ja, wenn die braunen Streifen nur an trockenen Zähnen vorkommen, so sind sie ein Kunstproduct und haben daher weiter kein Interesse. Das ist aber jedenfalls ein nicht zu billigender Standpunkt; denn die eigenthümliche Anordnung und das regelmässige Auftreten der Streifen an trockenen Zähnen lassen keinen Zweifel darüber, dass das Erscheinen der Streifen durch das Austrocknen in irgend einer Weise von der Structur des Schmelzes im lebenden Zahne abhängen muss und dass mithin aus der Analyse dieser Streifen sich Schlüsse auf die Structur des Schmelzes ergeben müssen. Gewiss darf die Histologie die Untersuchung lebender Gewebe

nicht vernachlässigen; im Gegentheile soll sie Alles aufwenden, dieselbe möglichst zu vervollkommnen. Dessungeachtet ist es eine unbestreitbare Thatsache, dass die wichtigsten Bereicherungen unseres histologischen Wissens nicht aus der unmittelbaren Beobachtung frischer Präparate, sondern aus dem vorausgehenden methodischen Studium der Veränderungen geschöpft wurden, welche die Elementartheile und Gewebe durch verschiedenartige äussere Einwirkungen erleiden. Ohne solche Vorbereitung durch vorausgehendes methodisches Experimentiren ist die unmittelbare Untersuchung frischer Gewebe in der Regel wenig erfolgreich.

So selbstverständlich diese Bemerkungen zu sein scheinen, so halte ich dieselben trotzdem nicht für überflüssig, weil Heitzmann und seine Schüler diese Grundsätze histologischer Methodik nicht anerkennen.

Heitzmann meint: „Trockene Präparate, welche man früher ausschliesslich zur Untersuchung benützte, können wir blos als Mumien betrachten, in welchen das Gerüst der Kalksalze übrigblieb, während alle weichen Theile, der Sitz des Lebens, eingetrocknet und zerstört sind".[1] Und gleich darauf sagt uns sein Schüler Bödecker[2], die „beste Methode" für die Untersuchung der Zähne sei die Behandlung derselben mit $^1/_2{}^0/_0$ Chromsäure. Es ist eine vollständige Verkennung der Sachlage, wenn man vergisst, dass eine Reihe der wichtigsten Thatsachen in der Histologie der Zähne gerade an trockenen Präparaten festgestellt wurden, und völlig unbegreiflich erscheint es, wenn ganz im Allgemeinen von einer besten Methode gesprochen wird. Es gibt keine absolut beste Methode in der Histologie, es gibt — und wird immer nur geben — Methoden, welche zur Klarstellung dieses oder jenes Structurverhältnisses relativ die besten sind.

Nach diesen Abschweifungen will ich wieder zur Frage zurückkehren, wie das Auftreten der Luft in den Retzius'schen Streifen mit der Structur des Zahnschmelzes zusammenhänge.

Es handelt sich zunächst darum, ob die bräunlichen Streifen erst durch das Schleifen entstehen oder ob sie in trockenen Zähnen, unabhängig von den Manipulationen, die gewöhnlich angewendet

---

[1] Mikroskopische Morphologie, Wien 1883, S. 629.

[2] Ebenda, S. 630.

werden, schon von vornherein vorhanden sind. Man kann mit Hilfe einer scharfen Knochenzange ziemlich leicht dünne Schmelzsplitter von gespaltenen Zähnen gewinnen, welche Längs- oder Querschnitte fast der ganzen Schmelzdicke darstellen. Solche Splitter sind — wenn die früheren Auseinandersetzungen richtig sind — von vornherein für die Beobachtung der Retzius'schen Streifen erster Art ungünstig, da die stets unebene Bruchfläche dieselben nicht leicht zur Anschauung bringen kann.

In der That muss man manchmal eine ganze Reihe von Splittern absuchen, ehe man gut erkennbare Streifen zu Gesicht bekommt. Trocken kann man solche Splitter nicht untersuchen, da die äusserst unebenen Oberflächen und die zwischen den oberflächlich gelegenen Prismen vorhandenen zahlreichen Spalten zu so zahlreichen Reflexionen und Brechungen des Lichtes Anlass geben, dass die Splitter fast durchaus schwarz erscheinen.

Durch Aufhellung mit Nelkenöl nehmen dickere Splitter eine gelbbräunliche Farbe an, die an dünnen Stellen und an den Rändern der Splitter meist vollständiger Farblosigkeit Platz macht. Die gelbbräunliche Farbe rührt auch hier von Luft her, die sich nicht verdrängen lässt, während an den ganz farblosen Stellen alle, früher Luft enthaltenden Spalten vom Öle erfüllt sind. An so behandelten Splittern sieht man nun oft, wenn auch bei Weitem nicht so häufig, wie an den Schliffen, gut ausgebildete bräunliche Parallelstreifen, und zwar sowohl solche der ersten, als der zweiten Art. Erstere relativ selten, weil, wie gesagt, die Methode des Abspaltens für die Sichtbarmachung derselben ungünstig ist und dieselben nur dann auftreten können, wenn die Oberfläche des Splitters nicht gar zu uneben ist. Jedenfalls lässt sich constatiren, dass bräunliche Parallelstreifen im trockenen Zahne wenigstens theilweise schon vorhanden sind, wenn auch die Mehrzahl derselben wohl erst durch das Schleifen entsteht.

Die relative Seltenheit der Streifen an den Splittern beweist aber noch besser, als dies an den Schliffen constatirt werden kann, dass die bräunlichen Streifen nicht Durchschnitte von rund um den Zahn herumgehenden, braun gefärbten Schichten sind, sondern dass sie in der That nur Bänder von beschränkter Breite darstellen. Wäre dies nicht der Fall, so dürfte die Häufigkeit der

Streifen nicht durch die unebene Beschaffenheit der Oberfläche in so auffälliger Weise beeinflusst werden. An den Querbruchsplittern sieht man in der Regel gar nichts von bräunlichen Parallelstreifen, und es muss daher für die Streifen der Querschliffe angenommen werden, dass sie grösstentheils erst durch das Schleifen entstehen.

Macht man ähnliche Präparate von frischen, jugendlichen Zähnen, die sofort nach der Extraction in Wasser oder verdünnte indifferente Salzlösungen gebracht wurden, so findet man im Allgemeinen die Splitter farblos, auch wenn man sie in Wasser untersucht. Sie enthalten also keine Luft. Trotzdem sieht man auch hier manchmal Spuren von Retzius'schen Linien erster Art, welche wie an ausgekochten oder frischen Schliffen sich verhalten. Das Vorkommen reihenweise abgebrochener Prismen, an Splittern und an Schliffen, spricht dafür, dass den an einem radialen Längsschliffe aufeinander folgenden Prismenlagen eine gesetzmässig wechselnde Neigung zur Schmelzoberfläche in horizontaler Richtung zukommt, ohne dass die einzelnen Prismen Zickzackbiegungen ausführen. Dadurch wird die Anordnung der, die Oberfläche erreichenden Retzius'schen Linien im Allgemeinen begreiflich.

Ausser durch einfaches Trocknen an der Luft können die Spalten im Schmelze, welche zu den bräunlichen Parallelstreifen Anlass geben, auch durch längeres Liegen von Zähnen in starkem Alkohol auftreten. Denn man sieht an solchen, wenn auch nicht in so grosser Zahl wie an trockenen Zähnen, bei der Untersuchung in Wasser bräunliche Parallelstreifen. Man kann sich schwer etwas Anderes vorstellen, als dass in diesem Falle die Spalten durch Schrumpfung der interprismatischen Kittsubstanz entstanden sind. An einem Kieferstücke eines vierjährigen Kindes, das über ein Jahr in Müller'scher Flüssigkeit aufbewahrt worden war, zeigten sich dagegen an keinem Zahne bräunliche Parallelstreifen, wenn das Trocknen beim Schleifen vermieden wurde; wohl aber war die ganze Schmelzoberfläche bis in eine gewisse Tiefe von interprismatischen Spalten durchsetzt, welche wohl ohne Zweifel durch das saure Chromsalz hervorgerufen wurden.

Nach diesen Auseinandersetzungen über die Bedingungen des Entstehens der bräunlichen Parallelstreifen in trockenen

Zähnen muss nun noch die Frage aufgeworfen werden, wie es kommt, dass die interprismatischen lufterfüllten Spalten eine bestimmte Anordnung zeigen. Offenbar müssen gerade jene Stellen der Kittsubstanz ganz besonders zur Spaltbildung disponirt sein und daher in irgend einer Weise von der übrigen Kittsubstanz verschieden sein. Der nächstliegendste Gedanke ist wohl, anzunehmen, dass die Kittsubstanz entweder an den Stellen der Streifen reichlicher oder aber weniger dicht, relativ wasserreicher sei als an anderen Stellen. Da das erstere — eine stärkere Anhäufung von Kittsubstanz — nicht nachweisbar ist, so ist wohl das letztere wahrscheinlich. Man könnte sich nun denken, übereinstimmend mit der Vorstellung, welche viele Forscher über die eigenthümliche Anordnung der Linien geäussert haben, dass bei der schichtweisen Ablagerung des Schmelzes während der Entwicklung periodisch dichtere und dann wieder weniger dichte Kittsubstanz gebildet werde. Allein gegen diese Vorstellung spricht, dass bei der Schmelzbildung nicht sofort schichtweise vollständig ausgebildeter Schmelz abgelagert wird, sondern dass die schon beträchtlich dicke Schmelzlage an den Zähnen neugeborener Kinder noch weit entfernt von der definitiven Ausbildung ist, da der Schmelz noch schneidbar ist, bis zu 22% organische Substanz enthält und positiv doppelbrechend ist, während der ausgebildete Schmelz sehr hart, arm an organischer Substanz (2—4%) und negativ doppelbrechend ist.[1] Diese längst bekannten Thatsachen sprechen zweifellos dafür, dass die Schmelzbildung nicht eine einfache schichtweise Ablagerung eines sofort vollständig ausgebildeten Gewebes ist, dass es vielmehr nach der ersten Anlage noch langer Zeit bedarf, bis durch molekularen Austausch nachträglich in den bereits angelegten Schmelz eindringender Substanzen, erst das definitive Gewebe gebildet wird. Es können daher die Bedingungen für die Entstehung der braunen Retzius'schen Linien erst in dieser späteren Periode der Entwicklung geschaffen werden, und man kommt vielleicht der Wahrheit nahe, wenn man sich vorstellt, dass die zur Entstehung der bräunlichen Linien Anlass gebenden Stellen solche sind, in welchen die Kittsubstanz auf einer relativ unentwickelten Stufe

[1] Vergl. insbesondere Hoppe in Virchow's Archiv, Bd. 24, S. 23.

stehen geblieben ist. Diese Vorstellung wird insbesondere durch die Beziehung unterstützt, welche die am schärfsten markirten und am regelmässigsten angeordneten bräunlichen Streifen zu den Wülstchen der Schmelzoberfläche zeigen. Die Wülstchen sind Stellen, an welchen die Prismen weiter hervorragen, daher wohl auch besser ausgebildet sind als in den dazwischen liegenden Furchen. Die Retzius'schen Linien münden aber in den Furchen und nicht an der erhabensten Stelle der Wülstchen. (Vergl. Fig. 3.)

Die Vorstellung, die Retzius'schen Linien seien eine Folge schichtweiser Schmelzbildung, wird völlig durch die Thatsache unmöglich, dass die bräunlichen Stellen keineswegs die Durchschnitte von den Zahn rings umgebenden Schichten sind, sondern Bänder von relativ geringer Breitenausdehnung.

II. Die Schreger'schen Faserstreifen.

Im Anschlusse an die ausführliche Besprechung der bräunlichen Parallelstreifen möge noch der zweiten Art grober Streifen gedacht sein, welche im Schmelze vorkommen, und welche unter dem Namen der Schreger'schen Faserstreifen[1] bekannt sind. Kölliker[2] beschreibt das diesen Streifen zu Grunde liegende Structurverhältniss folgendermassen:

„Eigenthümlich sind Kreuzungen der Schmelzprismen, die in den Ebenen der Zahnquerschnitte in der Weise statt haben, dass nicht einzelne Fasern, sondern ganze gürtelförmige Lagen derselben, entsprechend feinen, auch äusserlich sichtbaren ringförmigen Linien von 180—260 μ Dicke in ganz verschiedenen, bei jeder Lage ringsherum gleichbleibenden Richtungen, vom Zahnbeine bis zur äusseren Oberfläche des Schmelzes ziehen, was senkrechten Schmelzschliffen, namentlich nach Befeuchtung mit Salzsäure ein eigenthümliches streifiges Ansehen gibt, indem an solchen abwechselnd dunklere Querschnitte und hellere Längsansichten der Prismen zum Vorschein kommen.“ Diese kurze, die Hauptpunkte vollständig enthaltende Darstellung erklärt das Auftreten von zur Oberfläche annähernd senkrechten, alterni-

[1] Schreger in Isenflamm's und Rosenmüller's Beiträgen für für die Zergliederungskunst, Leipzig 1800, Bd. I, Heft 1.

[2] Gewebelehre, 5. Aufl., Leipzig 1867, S. 370.

renden Streifen von verschiedenem optischem Ansehen genügend, und es wäre daher hier keine Veranlassung, näher auf die Faserstreifen einzugehen. Wenn dies trotzdem geschieht, so gibt hiezu nur der Wunsch Anlass, durch die Besprechung derselben die Natur der Retzius'schen Linien in noch helleres Licht zu setzen. Es wurde früher erwähnt, dass J. Kollmann die Retzius'schen Linien durch eine von Knickungen bedingte, entgegengesetzte Verlaufsrichtung der Schmelzprismen zu erklären suchte; es wurden auch die Gründe auseinander gesetzt, welche diese Annahme als unzutreffend erscheinen lassen. Die Schreger'schen Faserstreifen beruhen nun wirklich auf einer entgegengesetzten Verlaufsrichtung von Prismengruppen, und es ist daher von Interesse, die optischen Eigenthümlichkeiten derartiger Streifen näher kennen zu lernen.

Die Faserstreifen, welche Schreger an halbirten Zähnen abbildet, sind mit freiem Auge, bequemer mit einer Lupe, aber nur bei auffallendem Lichte sichtbar. Sie erscheinen ferner nur an Längsschliffen, nicht an Querschliffen. Die Streifen treten ferner nur dann mit grösster Deutlichkeit hervor, wenn die Richtung der Streifen mit der Reflexionsebene des Lichtes annähernd zusammenfällt. Unter diesen Umständen werfen die einen Streifen das Licht sehr stark zurück und erscheinen hell, während die anderen das Licht fast gar nicht zurückwerfen und daher dunkel erscheinen. Ertheilt man dem Schliffe eine Azimuthaldrehung von 180°, so erscheinen nun, wie J. N. Czermak [1] richtig angibt, die Streifen, welche vorher hell waren, dunkel, und umgekehrt die vorher dunklen hell. J. Kollmann [2] gibt an, dass die Faserstreifen ebenso wie die bräunlichen Parallelstreifen im auffallenden Lichte weiss, im durchfallenden aber braun erscheinen. Diess ist jedoch in dieser Allgemeinheit schon mit Rücksicht auf den eben erwähnten Befund Czermak's unmöglich. In der Regel sind ja die Faserstreifen im durchfallenden Lichte gar nicht sichtbar. Ausnahmsweise kommt es allerdings vor, dass der abwechselnden Reihe heller und dunkler Streifen im auffallenden Lichte eine ganz ähnliche Reihe brauner und heller Streifen im durchfallenden Lichte zu entsprechen scheint.

---

[1] A. a. O.

[2] A. a. O.

Eine genauere Untersuchung ergibt aber dann, dass diese Coincidenz nur eine zufällige ist, und dass auch in diesen Fällen die Braunfärbung im durchfallenden Lichte von Luft herrührt, welche in Gruppen, stellenweise unterbrochener, breiter, bräunlicher Parallelbänder ihren Sitz hat. Allerdings besteht hier insoferne ein Zusammenhang zwischen bräunlichen Retzius'schen Linien und den Faserstreifen, als die Luft meistens in diejenigen Faserstreifen reichlicher eindringt, in welchen die Prismen so durchschnitten sind, dass sie von der Schlifffläche aus gegen das Zahnbein in die Tiefe ziehen. Auf der anderen Seite ist aber dieser Zusammenhang wieder ein rein zufälliger, da ja bei einer Azimuthaldrehung von 180° die Vertheilung von hell und dunkel im auffallenden Lichte wechselt und daher die braunen Streifen im durchfallenden Lichte je nach Umständen einem hellen oder einem dunklen Streifen im auffallenden Lichte entsprechen können. Die hellen Faserstreifen sind durch Schmelzprismen selbst bedingt, welche das Licht stark reflectiren; kommt dazu noch Luftgehalt solcher Stellen, so wird der Reflex verstärkt. Ist aber die Luft in den dunklen Faserstreifen, so wird der Reflex der hellen Faserstreifen relativ schwächer erscheinen. Unter allen Umständen ist aber der Reflex der hellen Faserstreifen stärker als jener der Luft.

Bisweilen kommt es auch vor, dass die Anzahl der braunen Streifen, welche man im durchfallenden Lichte sieht, mit der Anzahl der hellen Streifen im auffallenden Lichte gar nicht stimmt; ja, in einem Falle, an dem Längsschnitte eines Molarzahnes, sah ich sogar im durchfallenden Lichte gerade die doppelte Anzahl brauner Streifen, als helle Streifen im auffallenden Lichte. In diesem Falle entsprachen bei einer bestimmten Stellung des Präparates die hellen Streifen im auffallenden Lichte, hellen Streifen im durchfallenden Lichte, welche zu beiden Seiten von schmalen braunen Streifen begrenzt waren, während mit der Mitte des dunklen Streifens im auffallenden Lichte wieder ein heller Streifen im durchfallenden Lichte zusammenfiel. Die völlige Unabhängigkeit der Schreger'schen Faserstreifen von irgend einer Braunfärbung geht übrigens am einfachsten aus dem Verhalten ausgekochter Längsschliffe hervor, an welchen jede Spur von Braunfärbung verschwunden ist. An

solchen Schliffen sind die Faserstreifen noch immer deutlich zu sehen.

III. Die Querstreifen der Schmelzprismen.

Kaum weniger dunkel als die Natur der Linien von Retzius sind in ihrer Bedeutung die bekannten Querstreifen, welche man an den Schmelzprismen seit Langem kennt. Während Hannover, Kölliker und Hertz die Querstreifen als Ausdruck der schichtweisen Bildung der Prismen betrachten, findet Waldeyer diese Erklärung als unhaltbar, ohne selbst mit der Annahme, dass die Streifen durch Überkreuzungen der Prismen entstehen, eine genügende Erklärung zu geben. Kollmann behauptet, dass die Querstreifen an Zähnen, die noch in den Zahnsäckchen eingeschlossen sind, fehlen und erst nach dem Durchbruche auftreten, und nimmt in Folge dessen an, dass die Streifen durch mechanische Ursachen, durch das Kauen, erst secundär auftreten. Fast alle Beobachter heben die Inconstanz der Streifen hervor und betonen, dass man namentlich durch Salzsäure dieselben deutlich machen könne. Es ist auffallend, dass — wie es scheint — noch Niemand auf den naheliegenden Gedanken verfallen ist, dass die Streifen überhaupt erst durch Säuren sichtbar werden, dass sie mit einem Worte Ätzstreifen sind. Dieser Gedanke drängte sich mir bei der Untersuchung zahlreicher Schmelzsplitter der verschiedensten Zähne auf. Niemals sah ich an einem frischen gesunden Zahne, weder von Kindern, noch von jugendlichen Individuen, Querstreifen an den Schmelzprismen, wenn die Zähne nicht vorher mit Säuren oder sauren Salzen in Berührung gekommen waren. Allerdings sieht man an abgenützten Zähnen Erwachsener und bei cariösen Zähnen an anscheinend gesunden Stellen des Schmelzes Querstreifen nicht gerade selten, auch wenn man jede Anwendung einer Säure vermeidet; aber in solchen Fällen ist der Verdacht nicht ausgeschlossen, dass die Berührung mit Säuren schon in der Mundhöhle des Lebenden erfolgte, da Schmelz mit verletztem Schmelzoberhäutchen nicht undurchdringlich für Flüssigkeiten ist. Es kommt ferner manchmal vor, dass eigenthümliche Bruchflächen von Prismen das natürliche Vorkommen von Querstreifen, wie sie durch Säuren entstehen, vortäuschen, wovon später ausführlich die Rede sein soll.

Auch darf man sich nicht durch die Thatsache täuschen lassen, dass Lackpräparate von Zahnschliffen in der Regel die Querstreifen der Prismen überall mehr weniger deutlich erkennen lassen; denn Canadabalsam, Dammarlack, Terpentinöl etc. haben saure Reaction.[1]

Der nächste Gedanke war nun der, dass die Querstreifen der Schmelzprismen Ätzstreifungen seien, vergleichbar den Ätzstreifungen an Krystallen. Damit war die schon öfter aufgeworfene, aber jetzt ganz in den Hintergrund gedrängte Frage, ob die Schmelzprismen eine krystallinische Structur besitzen, neuerdings zu erörtern. Natürlich nicht in der Richtung, ob etwa die Schmelzprismen Prismen im Sinne der Krystallographie seien; denn darüber kann kein Zweifel sein, dass die Formbildung derselben das Resultat eines organischen Entwicklungsprocesses ist. Wohl aber ist von vornherein die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass die Schmelzprismen — unabhängig von der äusseren Form — eine krystallinische Structur besitzen, wie Wedl[2] annimmt. Diese Möglichkeit liegt nahe, da die Kalkskelete ganzer Thierclassen, deren zierliche Formen das augenfälligste Gepräge organischer Bildung an sich tragen, dennoch eine zweifellose krystallinische Structur besitzen. Dahin gehören die aus einer Varietät des Kalkspathes bestehenden Skelete der Echinodermen und der Kalkschwämme.[3] Aber eine noch viel näher liegende Analogie bietet die Prismenschicht gewisser Muschelschalen, die in ihrem Bau auffallend an die Schmelzstructur erinnert. Die Prismen der Schalen von *Anodonta* und *Pinna* haben aber, wie Leydolt und Rose[4] gezeigt haben, ebenfalls eine krystallinische Structur. Allerdings beziehen sich alle die genannten Fälle auf Bildungen aus kohlensaurem Kalke; analoge krystallinische Bildungen, in welchen dreibasisch phosphorsaurer Kalk die Hauptmasse bildet, wie in den Schmelzprismen, kennt

---

[1] Vergl. Smreker und Zoth: Über die Darstellung von Hämoglobinkrystallen etc. Diese Berichte, Bd. XCIII, 1886, S. 133.

[2] Pathologie der Zähne, Leipzig 1870, S. 27.

[3] v. Ebner, diese Berichte, Bd. XCV, I. Abth., Jahrg. 1887, S. 55, wo auch die Literatur dieses Gegenstandes citirt ist.

[4] G. Rose, Abhandl. der königl. Akad. der Wissensch. zu Berlin aus dem Jahre 1858, Berlin 1859, S. 63.

man nicht. Immerhin fordern die angeführten Analogien auf, nicht leichthin über die Frage nach der krystallinischen Structur des Schmelzes hinweg zu gehen. Meine Bemühungen, eine krystallinische Structur der Schmelzprismen nachzuweisen, ergaben ein negatives Resultat.

Die anfängliche Annahme, dass die Querstreifung der Schmelzprismen einer reinen Ätzstreifung entspreche, liess sich schliesslich nicht erweisen; es ergaben sich jedoch Thatsachen, welche dafür sprechen, dass die durch Säuren darstellbaren Querstreifen wenigstens theilweise auf einer histologischen Structur der Prismen beruhen, welche mit Krystallstructur nichts zu thun hat. Die Querstreifung ist zunächst ein Zeichen der Anisotropie der Prismen, d. h. der ungleichen physikalischen Beschaffenheit derselben nach der Längs- und Querrichtung. Anisotropie kommt auch bei Krystallen vor, ist aber für sich allein kein Beweis krystallinischer Structur. Die Abgrenzung der Begriffe krystallinisch und anisotrop wurde bereits in einer früheren Abhandlung zu geben versucht.[1] Um die Querstreifung der Prismen mit Bestimmtheit auf eine krystallinische Structur beziehen zu können, müsste man neben den Querstreifen auch typische, auf ein bestimmtes Krystallsystem beziehbare Ätzfiguren von charakteristischer Form darstellen können. Dies wollte aber auf keine Weise gelingen. Es wurden zahlreiche Ätzungen an Schliffen und Splittern des Schmelzes und an isolirten Prismen mit verschiedenen Säuren versucht, aber niemals charakteristische Ätzfiguren erhalten. Die versuchten Säuren sind: Salzsäure, Salpetersäure, Chromsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Pikrinsäure. Mit allen diesen Säuren kann man Querstreifung erhalten, jedoch tritt dieselbe, was für ihre Natur als Ätzstreifung zu sprechen scheint, nicht immer in derselben Weise und überhaupt nicht immer auf. Manchmal kommt es vor, dass sich die Prismen lösen, ohne dass es zu einer deutlichen Querstreifung gekommen ist.

Sehr leicht erhält man, wie bekannt, die Querstreifung mit stark verdünnter Salzsäure. Beim Lösen eines Schmelzsplitters sieht man in der Regel zuerst spaltartige Räume zwischen den

[1] Diese Berichte, Bd. XCI, II. Abth., Jahrg. 1885, S. 34.

Prismen auftreten, während gleichzeitig auf den Prismen eine unregelmässige Fleckenzeichnung sichtbar wird. Diese Flecken sind aber von ganz unregelmässiger Form und obwohl sie, ihrer Entstehung nach, wie Ätzfiguren sich verhalten, so liessen sich doch niemals charakteristische Umrisse bemerken. Die Flecken häufen sich an bestimmten Stellen und fliessen dann zu queren Bändern zusammen, und damit ist die anfänglich nicht vorhandene Querstreifung gegeben. Die Querstreifung macht bald nach ihrer Entstehung den Eindruck, als ob, ähnlich wie bei den quergestreiften Muskelfasern, Scheiben stark und schwach lichtbrechender Substanz mit einander alterniren, indem die eine Art der Streifen bei hoher Einstellung matt, die andere stark glänzend erscheint (Fig. 5 u. 6.) Dieser optische Effect beruht aber auf einer ganz anderen Ursache als bei den Muskelfasern.

Die matten Stellen sind nämlich durch die Ätzung entstandene Concavitäten und wirken daher analog wie Concavlinsen, beziehungsweise wie eine schwach lichtbrechende Substanz, die stark glänzenden Streifen sind aber in Folge der geringeren Anätzung stehen gebliebene Convexitäten, welche analog wie Convexlinsen, beziehungsweise wie eine stark lichtbrechende Substanz wirken. Die Querstreifung ist im Beginne ihres Auftretens, wenn man am Contour der Faser die Concavitäten und Convexitäten noch kaum bemerken kann, am allerschönsten. (Fig. 5 und 6.) Im weiteren Verlaufe der Ätzung wird nun die relativ raschere Lösung der Substanz in den concaven Stellen immer ausgesprochener; die Prismen werden deutlich „varikös", und damit ist die physikalische Ursache der Lichtvertheilung, welche im Anfange noch zweifelhaft sein könnte, deutlich zu Tage getreten. Dass bei Salzsäurebehandlung variköse Prismen auftreten ist eine längst bekannte Thatsache.

Im Verlaufe der fortschreitenden Auflösung wird die Querstreifung während der Einschmelzung der Prismen zu immer dünneren, kantig zugespitzten Gebilden häufig desshalb undeutlicher, weil unregelmässig verlaufende, im Allgemeinen die Längsrichtung einhaltende Kanten im Fortschreiten der Ätzung auftreten. Schliesslich wird Alles mitsammt der Kittsubstanz, welche in Form zarter, häutiger Röhren etwas länger widersteht, als die Substanz der Prismen, aufgelöst. Man kann im letzten Momente

der Lösung oft deutlich bemerken, dass die den Verdickungen des varikös gewordenen Prismas entsprechenden Stellen einen Moment später gelöst werden, als die zwischenliegenden Stellen, und daher kurze Zeit als völlig isolirte Körner bestehen. Bei der Lösung von Schmelzsplittern in sehr verdünnter Salz- und Salpetersäure fehlt das Auftreten der Querstreifen fast nie; dagegen kann man mit stärkeren Concentrationen, sowie auch mit etwa 10% Chromsäure- und gesättigter Pikrinsäurelösung gar nicht selten eine Auflösung der Schmelzprismen beobachten, ohne dass es zu einer deutlichen Querstreifung kommt.

Die Distanz der Querstreifen ist keine absolut bestimmte; sie schwankt zwischen 2·2—4 μ, nach Kölliker zwischen 3 bis 4·5 μ; es kommen die mannigfaltigsten Bilder vor, so mitunter ein ziemlich regelmässiges Alterniren dickerer und dünnerer Ätzstreifen. Alles bisher Angeführte spricht dafür, dass die Querstreifung der Schmelzprismen eine reine Ätzstreifung ist. Sie würde sich durch die Annahme erklären lassen, dass Säuremoleküle, welche in Richtungen gegen die Schmelzprismen sich bewegen, durch welche sich eine zur Axe der Prismen senkrechte Ebene legen lässt, eine energischere lösende Wirkung ausüben als Säuremoleküle, die in anderen Richtungen sich bewegen. Eine durch solche Bedingungen hervorgerufene Querstreifung wäre ganz analog den Ätzstreifen, wie sie auch an der homogenen Substanz von Krystallen[1] vorkommen, und es scheint daher nicht wahrscheinlich, dass die Streifen in Folge einer besonderen histologischen Structur durch eine schon von vornherein vorhandene Differenz im Baue der rascher oder langsamer sich lösenden Stellen bedingt sei. Auffallend ist jedoch, dass oft an ganzen Reihen von Prismen die Ätzstreifen wie fortlaufende Querlinien erscheinen. Ferner spricht folgende Thatsache im Sinne einer präformirten Structur. An den noch wurzellosen und im Kiefer eingeschlossenen bleibenden Zähnen eines vierjährigen Kindes, insbesonders deutlich am ersten Praemolaris und am Eckzahne, beobachtete ich an Längsschnittsplittern des Schmelzes, welche

[1] Über die Ätzstreifungen der Krystalle verweise ich auf meine Abhandlung: Die Lösungsflächen des Kalkspathes und des Aragonites. Diese Berichte, Bd. LXXXIX, II. Abth. (1884), S. 368 und Bd. XCI, II. Abth. (1885), S. 760).

mit der Zwickzange abgesprengt wurden, Folgendes: Bei Zusatz verdünnter Salzsäure entstand Querstreifung bis unmittelbar unter das Schmelzoberhäutchen. Allmählig lösten sich die Prismen, es blieb aber noch durch einige Zeit ein organischer Rest sichtbar, der sich in den vom Oberhäutchen entfernten Partien wie gewöhnlich beim fertigen Schmelze verhielt, d. h. so, als ob leere Röhren von Kittsubstanz, in welchem die Prismen lagen, vorhanden wären, während unmittelbar unter dem Schmelzoberhäutchen nebst der Kittsubstanz auch noch ein zusammenhängender Rest organischer Substanz an Stelle der Prismen zu sehen war. Die unmittelbar unter dem Schmelzoberhäutchen zuletzt gebildeten Schmelzlagen verhielten sich in dieser Beziehung so, wie sich der Zahnschmelz neugeborener Kinder im Ganzen verhält, und es war also an diesen Zähnen des vierjährigen Kindes völlig fertiger Schmelz im Übergange zu noch unfertigem vorhanden. An der Übergangsstelle selbst bot sich nun ein höchst merkwürdiges Bild. Die leeren Röhren schlossen nicht unmittelbar an die anscheinend soliden an, sondern es schob sich dazwischen ein Abschnitt von leiterartigem Ansehen, an welchem die Röhren von einzelnen Querwänden durchsetzt waren, zwischen welchen völlig leere Stellen übrig blieben. Die Distanz der Querwände entsprach anscheinend der Distanz der Querstreifen der Prismen vor der völligen Lösung ihrer Kalksalze. Dieses Bild (Fig. 11) blieb nur kurze Zeit erhalten, indem schliesslich Alles, mit Ausnahme des Schmelzoberhäutchens, sich in der Salzsäure löste. Bei der Verkalkung der Schmelzprismen wird die organische Grundlage allmählig durch die Anhäufung der Kalksalze unkenntlich. Die beschriebene leiterartige Zeichnung spricht aber dafür, dass dies nicht gleichmässig geschieht, sondern in alternirenden Schichten, die in der Verkalkung nicht gleichen Schritt halten. Es wäre nun möglich, dass die durch Säuren auftretenden Querstreifen noch den letzten Resten dieser ungleichmässigen Verkalkung ihre Entstehung verdanken, obwohl man an dem völlig intacten Prisma keine Spur einer Schichtung oder Streifung wahrnehmen kann. Dieser Punkt sollte noch genauer untersucht werden.

Über die Verschiedenheit der Wirkung verschiedener Säuren sei nur Weniges bemerkt. Mit Ameisensäure erhält man vor dem,

übrigens nicht absolut constanten Auftreten der Querstreifung häufig sehr deutliche Fleckenzeichnung — Ätzflecken — von meist unregelmässigem, manchmal undeutlich viereckigem Umrisse. Leider können die Flecken wegen der Kleinheit der Prismen sich nicht ordentlich entwickeln, und es ist unmöglich, eine typische Symmetrie an ihnen mit Bestimmtheit nachzuweisen. Auch mit Chrom- und Pikrinsäure erhält man Ätzflecken. Ameisen-, Chrom-, besonders aber die Pikrinsäure haben gegenüber der Salz- und Salpetersäure den Vortheil, dass die organischen Reste des Schmelzes relativ länger erhalten bleiben. Schliesslich löste sich aber auch in dieser Säure alles auf.

Wenn wir die Erfahrungen über die Wirkung der Säuren auf den Zahnschmelz zusammenfassen, so können wir aus denselben keine sicheren Beweise für die krystallinische Structur, wohl aber für die ohnehin nicht zweifelhafte Anisotropie entnehmen. Auf Grund der Erfahrungen über die Wirkung der Säuren, die Möglichkeit einer krystallinischen Structur mit Bestimmtheit auszuschliessen, wäre aber desshalb nicht gerechtfertigt, weil das Ausbleiben von Ätzfiguren von typischer Krystallsymmetrie möglicher Weise nur auf dem für die Ausbildung der Figuren ungünstigen Umstande beruht, dass die Schmelzprismen höchstens einen Durchmesser von 6 μ haben.

IV. Die Bruchflächen der Schmelzprismen.

Wir wenden uns nun zu einer anderen, für die Beurtheilung der Schmelzstructur wichtigen Frage, nämlich, wie sich die Prismen in Bezug auf die mechanische Cohäsion und Spaltbarkeit verhalten. Wenn Schmelz in der Weise zertrümmert wird, dass man, wie ich es gewöhnlich that, mit Hilfe einer Knochenzange Splitter abspaltet, so erhält man fast regelmässig zweierlei Bruchflächen der Prismen: muschelige und ebene. Querbrüche der Prismen sind immer muschelig, meistens in der Weise, dass der tiefste Punkt der Mitte des Prismas annähernd entspricht, von welchem die gekrümmten Flächen gegen die Ränder des Prismas ansteigen. Muschelige Längsbrüche der Prismen, welche an den Rändern der Prismen in Zacken, manchmal auch in stellenweise ziemlich regelmässig aussehende Festonbildungen übergehen, sind ebenfalls häufig. Neben diesen muscheligen Bruch-

flächen finden sich aber auch ebene, welche stets stark geneigt gegen die Längsaxe der Prismen sind.

Diese ebenen Bruchflächen finden sich oft in grosser Zahl dicht neben einander und an zahlreichen Prismen so, dass dieselben eine ausgesprochene Schrägstreifung zeigen. (Fig. 8 und 10.)

Manchmal geben die Streifen, wenn an den Prismen kleine Splitter ausgefallen sind, den Contouren der Prismen ein gezähntes Aussehen. Die Enden der Prismen sind häufig durch ebene Bruchflächen schräg abgestutzt (Fig. 9 und 10). Sucht man den Winkel zu bestimmen, welchen diese ebenen Bruchflächen mit der Längsaxe der Prismen bilden, so findet man denselben sehr variabel, zwischen etwa 20—50° schwankend, oft nahe an 30°. Den wahren Winkel zu bestimmen, welchen diese ebenen Bruchflächen mit der Axe der Prismen bilden, war mir indessen bisher nicht möglich, weil ein genügender Anhaltspunkt für die Beurtheilung der richtigen Lage der Fläche bei der Messung nicht vorhanden ist. Zu einer richtigen Messung ist nothwendige Bedingung, dass die Bruchfläche vertical und die Axe des Prismas horizontal steht, oder anders ausgedrückt, dass sowohl die Axe des Prismas, als die Normale der Bruchfläche senkrecht auf der optischen Axe des Mikroskopes steht. Die Kleinheit der Bruchfläche, beziehungsweise der geringe Durchmesser der Prismen, macht es unmöglich, zu beurtheilen, ob diese Bedingung erfüllt ist, und es ist klar, dass bei einer successiven Drehung des Prismas um seine Längsaxe der scheinbare Winkel zwischen Bruchfläche und Prismenaxe sich fortwährend ändern muss. Steht die Bruchfläche so, dass ihre Normale mit der optischen Axe des Mikroskopes in eine verticale Ebene fällt, dann muss endlich die schräge Bruchfläche als eine Querlinie des Prismas erscheinen. In der That sieht man nun da und dort, aber nicht gerade sehr häufig, Prismen, welche mit dichtstehenden Querlinien besetzt sind (Fig. 7). Diese Querlinien sind falsche Querstreifen, welche nicht mit den durch Säuren entstehenden verwechselt werden dürfen, von welchen sie ihrer Natur nach ganz verschieden sind. Bei der aufmerksamen Untersuchung mit starken Vergrösserungen überzeugt man sich auch leicht, dass das mikroskopische Bild dieser Pseudoquerstreifen ein ganz anderes ist. Es sind dunkle, spaltartige, an den Rändern manchmal zwischen eine Zähnung

verlaufende Striche, zwischen welchen normale Prismensubstanz vorhanden ist; nicht abwechselnde, glänzende und matte Bänder, wie die wahren Querstreifen, welche durch Säuren entstehen. Mit schwacher Vergrösserung können diese falschen Querstreifen allerdings, wenn man ihre Herkunft nicht kennt, mit echten verwechselt werden, und dieser Umstand mag mitveranlasst haben, dass die ausschliessliche Entstehung der wahren Querstreifen durch Säuren übersehen wurde.[1]

Bei der Kleinheit der in Betracht kommenden Verhältnisse zeigen sich also die ebenen Bruchflächen im Allgemeinen als Streifungen, und nur die diesen Streifungen parallelen, schrägen, ebenen Endbrüche der Prismen sind meistens der unwiderlegliche Beweis, dass es sich in der That um Bruchflächen handelt. Es scheint nach dem Vorausgehenden nicht ausgeschlossen, dass die ebenen Bruchflächen in einem constanten, vorläufig nicht näher bestimmbaren Winkel, zur Prismenaxe orientirt sind, wofür insbesonders die Thatsache spricht, dass die Bruchstreifungen, abgesehen von da und dort vorkommenden Übergängen ebener Bruchflächen in muschelige, an einem und demselben Prisma unter sich parallel sind.

Es wurde bisher absichtlich nur von ebenen und muscheligen Bruchflächen gesprochen; es ist aber nach dem Vorausgehenden naheliegend, die Frage aufzuwerfen, ob die ebenen Bruchflächen nicht Spaltflächen im Sinne der Krystallographie sind. Es scheint ja von vornherein befremdend, dass eine und dieselbe Substanz neben muscheligem Bruche noch eine zweite Art Bruch erkennen lassen soll. Dessungeachtet glaube ich, dass die ebenen Bruchflächen doch keine wahren Spaltflächen sind. Denn selbst wenn nachgewiesen wäre, dass die ebenen Bruchflächen constante Winkel mit der Axe der Prismen bilden, wäre dies noch immer kein ausreichender Beweis für eine krystallinische Structur der Prismen. Erst wenn gezeigt werden könnte, dass die ebenen Bruchflächen den Symmetrieverhältnissen eines bestimmten Krystallsystems entsprechen, wären sie wahre Spaltflächen und damit die Krystallnatur der Prismen erwiesen. Es ergab sich aber nicht

[1] Von einer anderen Art falscher Querstreifen, im Schmelze der Muriden, wird später (S. 41) die Rede sein.

der geringste Anhaltspunkt für eine solche Annahme, und es ist sehr wohl denkbar, dass die Lage der ebenen Bruchflächen selbst bei constantem Neigungswinkel eine beliebige sein kann, d. h. so, dass — das Prisma vertical gestellt gedacht — die Normale einer ebenen Bruchfläche in jedem beliebigen Azimuthe gelegen sein kann. Um diesen wesentlichen Unterschied ebener Bruchflächen und Spaltflächen im Sinne der Krystallographie noch schärfer hervorzuheben, mögen noch einige weitere Ausführungen folgen. Die ebenen Bruchflächen können wiederum lediglich nur Folge von Anisotropie ohne Krystallstructur sein. Eine mögliche Analogie bieten Leimplatten. Eingetrocknete Leimplatten sind anisotrop, aber nicht krystallinisch. Sie sind in den Richtungen senkrecht zur Fläche von anderer physikalischer Beschaffenheit als in den — im Allgemeinen unter sich gleichen — Richtungen parallel der Fläche. Zerbricht oder zertrümmert man Leimplatten, so brechen sie niemals, wie man von vornherein erwarten sollte, senkrecht zur Oberfläche, sondern stets schräge, mit oft fast ebenen Flächen, und zwar, an einer und derselben Leimplatte, unter ziemlich constantem Winkel. Die schrägen Bruchflächen können aber in jedem beliebigen Azimuthe entstehen. Wären die Bruchflächen wahre Spaltflächen einer krystallinischen Substanz, so dürften an einer optisch einaxigen Leimplatte, wie sie hier vorausgesetzt ist, nur entweder drei, beziehungsweise sechs, unter Winkeln von 60° oder vier unter Winkeln von 90° sich in der Oberfläche der Platte schneidende Spaltflächen auftreten. Trockene Platten aus arabischem Gummi — ähnlich anisotrop wie Leimplatten — brechen fast immer senkrecht zur Oberfläche mit oft weithin ebener Bruchfläche. Aber auch diese ebenen Bruchflächen unterscheiden sich dadurch wesentlich von einer Spaltfläche, dass sie in jedem beliebigen Azimuthe auftreten können.

Die besprochenen ebenen Bruchflächen und Streifen in Combination mit dem muscheligen Bruche erzeugen nun die mannigfaltigsten und oft schwer zu begreifenden Oberflächenbilder, auf deren weitere Analyse jedoch nicht eingegangen werden kann. Ätzt man Schmelzsplitter, an welchen die Prismen der Mehrzahl nach Schrägstreifung durch Bruch zeigen, so kommt häufig keine Querstreifung zu Stande. Die Säure dringt in die

bereits vorhandenen Bruchspalten und es kommt dann oft zur Lösung der Prismen, ehe Querstreifung auftritt.

Ein besonderes Structurverhältniss, das an fertigem Schmelze nicht zu beobachten ist, kommt am unfertigen Schmelze der Kinderzähne vor. Neben ebenen Schrägbrüchen findet man bei Zertrümmerungs- und Isolirungsversuchen gar nicht selten Schmelzprismen, welche der Länge nach in ein Büschel feinerer, nadelartiger Splitter oder sehr dünner Fasern zerfallen.

V. Die Doppelbrechung des Schmelzes und Zusammenfassung der Resultate über die Structur der Schmelzprismen.

Der entscheidende Punkt, welcher alle bisher besprochenen Erscheinungen der Anisotropie der Schmelzprismen nicht von krystallinischer Structur abhängig denken lässt, ist das höchst sonderbare, von Hoppe entdeckte Verhalten der Schmelzprismen im polarisirten Lichte. Jugendlicher Schmelz ist positiv einaxig doppelbrechend, fertiger Schmelz negativ einaxig. Durch Erhitzen wird aber fertiger Schmelz ebenfalls wieder positiv doppelbrechend. Von der Richtigkeit dieser durch Hoppe[1] festgestellten Thatsachen habe ich mich vollständig durch genaue Nachuntersuchung überzeugt; insbesondere lenkte ich mein Augenmerk auch darauf, ob etwa nicht bei der Umkehr der Doppelbrechung des Schmelzes durch Erhitzen die, durch das Erhitzen, auftretenden interprismatischen Spalten eine täuschende Interferenzwirkung bedingen. Ich konnte mich aber an isolirten Prismen überzeugen, dass in der That die Substanz der Prismen selbst durch das Erhitzen positiv doppelbrechend wird.

Zum Erhitzen benützte ich nicht wie Hoppe ein Kadmiumbad; ich erreichte meinen Zweck mit einem theilweise rothglühenden Platinbleche, auf welches ich die Schmelzstücke so legte, dass sie 1—2 *cm* von der Grenze der Rothgluth entfernt auf dem dunklen Theile des Bleches lagen. Eine interessante Frage, die ich noch offen lassen musste, ist, wann und wie die Doppelbrechung des Schmelzes bei der Entwicklung sich umkehrt.

---

[1] A. a. O.

Beim neugeborenen Kinde und bei einem $2^1/_2$ Monate alten Kinde fand ich den Schmelz bei allen Zähnen positiv doppelbrechend. An den bleibenden Zähnen eines vierjährigen Kindes war aber bereits der Schmelz überall negativ doppelbrechend. Ich konnte bisher nicht ermitteln, ob es ein Stadium gibt, in welchem die Schmelzprismen in ihrem älteren Theile negativ, in ihrem jüngeren noch positiv doppelbrechend sind oder ob die Doppelbrechung sich allmälig oder plötzlich in der ganzen Länge der Prismen umgekehrt oder etwa positive und negative Prismen neben einander vorkommen. Diese für das innere Geschehen der Ausbildung des Schmelzes interessanten Fragen mögen sich übrigens so oder so beantworten; unter allen Umständen ist es undenkbar, dass die Doppelbrechung des Schmelzes von einer krystallinischen Structur bedingt sei; einigermassen begreiflich wird der räthselhafte Vorgang nur unter der Annahme, dass die Doppelbrechung durch Spannungen während der Entwicklung des Schmelzes zu Stande komme. Damit ist allerdings nicht absolut ausgeschlossen, dass die Prismen trotzdem krystallinisch sein können, da ja manchmal auch Krystalle durch Spannung während der Bildung doppelbrechend werden. Aber jedenfalls kann die Doppelbrechung des Schmelzes in keiner Weise für die krystallinische Structur desselben herangezogen werden, und insbesondere kann nicht daran gedacht werden, dass die Schmelzprismen etwa eine Varietät des krystallinischen Apatites darstellen, mit welchem der ausgebildete Schmelz anscheinend bezüglich der Härte und Doppelbrechung und bezüglich der chemischen Zusammensetzung nach den Untersuchungen Hoppe's insofern übereinstimmt, als der dreibasisch phosphorsaure Kalk im Apatite und im Schmelze annähernd in demselben procentischen Verhältnisse vertreten sind, während anderseits der Zahnschmelz eine beträchtliche Menge kohlensauren Kalkes enthält, der im Apatite vollständig fehlt. Immerhin schien es von Interesse, die Brechungsquotienten der Schmelzprismen zu bestimmen. Ich bediente mich zur Bestimmung des Brechungsquotienten für den stärker brechbaren, ordentlichen Strahl des negativen Schmelzes vom Erwachsenen des Mikrorefractometers von S. Exner.[1]

---

[1] Archiv f. mikrosk. Anatomie, Bd. XXV, S. 97 und Repertorium der Physik, 1885, S. 555.

Es ergab sich, dass dieser Brechungsquotient für Natriumlicht vollständig übereinstimmt mit dem Brechungsquotienten des Schwefelkohlenstoffes bei circa 20° C. Also $\omega_D = 1.6277$. Für den Apatit ist aber $\omega_D = 1.6461$, also um 0·0184 grösser. Den Brechungsquotienten des ausserordentlichen Strahles bestimmte ich nur annähernd nach einem Verfahren, dessen ich mich schon früher zu anderen Zwecken bedient hatte,[1] nämlich durch Bestimmung der Dicke einer Schmelzschicht, welche bei gekreuzten Nicols eine bestimmte Interferenzfarbe gibt. Bedingung für die Genauigkeit dieses Verfahrens, mittelst welchem man die Differenz der Brechungsquotienten erhält, ist vollständiger Parallelismus der Schmelzprismen und gleichzeitig völlig horizontale Lage der Prismen. Die Bedingung ist nicht gerade leicht, an bleibenden Zähnen überhaupt nicht, zu erfüllen, da an etwas dickeren Schliffen nur selten ausgedehntere Stellen mit vollkommen parallelen Prismen sich finden, was bei der Untersuchung zwischen gekreuzten Nicols in orthogonaler Stellung erkannt wird. Es ergab sich, dass Schliffe menschlicher Milchzähne von 0·11 bis 0·12 *mm* Dicke, welche die genannten Bedingungen erfüllten, zwischen gekreuzten Nicols Roth I. O. zeigten. Daraus berechnet sich die Differenz der Brechungsquotienten $\omega - \epsilon = 0\cdot0042$ bis 0·0045, im Mittel also $= 0\cdot0043$ und daraus der Brechungsquotient des ausserordentlichen Strahles $\epsilon = 1\cdot6234$. Für Apatit ist aber $\epsilon_D = 1\cdot6417$, also um 0·0183 grösser. Die Differenz der Berechnungsquotienten des Apatites ist $= 0\cdot0044$, also jener des Schmelzes fast gleich, was natürlich, angesichts der Verschiedenheit der Brechungsquotienten selbst, nur ein bedeutungsloser Zufall sein kann. Die Brechungsquotienten des positiven jugendlichen Schmelzes, sowie jene des erhitzten Schmelzes sind merklich kleiner, als jene des unveränderten Schmelzes vom Erwachsenen. Genauere numerische Bestimmungen wurden nicht gemacht.

Fassen wir die über die innere Structur der Schmelzprismen gewonnenen Resultate zusammen, so ergibt sich:

1. Die definitiv ausgebildeten Schmelzprismen bestehen vielleicht durch und durch aus einer homogenen Masse.

---

[1] Diese Ber., Bd. XCVII, Abth. II (1888), S. 47.

2. Die Schmelzprismen sind anisotrop, aber wahrscheinlich amorph. Ein untrügliches Zeichen krystallinischer Structur ist an ihnen bisher nicht gefunden worden.

3. Die bekannten Querstreifen, welche durch Säuren sichtbar werden, sind das Resultat eines Ätzungsvorganges und lassen sich, nach analogen Erscheinungen an homogenen Krystallen, auch unter der Annahme begreifen, dass die Schmelzprismen durch und durch homogen sind. Doch deuten gewisse Erscheinungen bei der Auflösung von nicht völlig reifem Schmelze darauf hin, dass die durch Ätzung entstehende Querstreifung theilweise auf einer schichtweisen Verschiedenheit der Schmelzsubstanz beruhen kann.

4. Bei der Zertrümmerung der ausgebildeten Schmelzprismen entstehen zweierlei Bruchflächen: muschelige und ebene. Letztere sind oft in grosser Zahl an den Prismen vorhanden und die Ursache von Schrägstreifungen; mitunter auch von einer besonderen Art von Querstreifung, die mit den Querstreifen, welche durch Säuren entsteht, nicht verwechselt werden darf. Die ebenen Bruchflächen sind ein Zeichen der Anisotropie; aber wahrscheinlich nicht Spaltungsflächen einer krystallinischen Substanz.

5. Die optische Anisotropie der Schmelzprismen ist eine Folge von Spannungen während des Wachsthumes. Die Brechungsquotienten der Schmelzprismen sind beträchtlich kleiner (nahezu um 0·02) als jene des Apatites.

VI. Die Kittsubstanz des Schmelzes und das Schmelzoberhäutchen.

Im ersten Capitel musste zur Erklärung der Retzius'schen Linien wiederholt auf die mannigfachen, an trockenen Zähnen mit Luft sich füllenden Spaltbildungen zwischen den Schmelzprismen hingewiesen werden. Es wurde aber noch nicht eingehend die controverse Frage erörtert, ob die Spaltbildungen im Schmelze einfach dadurch entstehen, dass ohne Kitt aneinander stossende Berührungsflächen der Schmelzprismen auseinander weichen oder ob zwischen den Schmelzprismen eine von diesen differente Ausfüllungsmasse, eine Kittsubstanz, vorhanden ist, in welcher die Spalten entstehen. Ich glaube mich entschieden im letzteren Sinne aussprechen zu sollen.

Zunächst spricht für die Existenz einer Kittsubstanz die mit stärkeren Vergrösserungen an geeigneten Präparaten leicht zu constatirende Thatsache, dass die Schmelzprismen nicht mit einfachen Linien sich berühren, sondern dass zwischen ihnen ein zwar schmaler, aber immerhin messbar dicker, doppeltcontourirter Streifen einer das Licht schwächer, als die Prismen brechenden Substanz gelegen ist. Die Dicke des Streifens ist etwa 1 μ, jedenfalls nicht viel weniger, also immerhin merklich dicker als viele wohlbekannte histologische Formelemente, wie z. B. die Bindegewebsfibrillen. Zweitens spricht für die Existenz der Kittsubstanz das Verhalten des Schmelzes beim Auflösen in Säuren. Wenn man die Lösung von Schmelzsplittern unter dem Mikroskope verfolgt, so sieht man regelmässig, dass die Prismen von den Rändern aus, gewöhnlich unter Auftreten der früher ausführlich geschilderten Ätzstreifung, allmälig schmäler werden und schliesslich spurlos verschwinden, während die Substanz zwischen den Prismen noch kürzere oder längere Zeit als ein System blasser, wie zerknittert aussehender Röhren sichtbar bleibt, bis sie schliesslich auch der Auflösung verfällt. Wendet man eine mit Salzsäure angesäuerte starke Kochsalzlösung, Ameisensäure, verdünnte, etwa einhalb- bis einpercentige Chromsäurelösung oder Pikrinsäure an, so erhalten sich diese Reste oft mehrere Minuten lang. Wären die Röhren einfach die Reste der peripheren Theile der Prismen selbst, so müsste man an ihnen, wenigstens unter günstigen Umständen, da und dort Trennungslinien bemerken, welche den Grenzen aneinander stossender Röhren entsprechen. Das gelingt aber nicht, man erhält vielmehr stets den Eindruck, dass die Wand zwischen je zwei Röhren eine durchaus einheitliche ist, welche nur jederseits gegen das Lumen der benachbarten Röhren, nicht aber zwischen denselben eine Abgrenzung erkennen lässt. Manchmal geschieht es, dass durch die Strömung der vom Deckglasrande zugeführten Säure plötzlich ein Paket halb gelöster Prismen aus einem Schmelzsplitter herausgerissen wird, welche sich alsbald spurlos lösen, während an der Stelle, wo die Prismen gelegen waren, die erwähnten Röhren zu sehen sind. Sieht man Querschliffe oder Querbrüche von Prismengruppen an, so erkennt man ein zusammenhängendes Netz von schwach lichtbrechender Substanz, in dessen Maschen die Prismen gleich-

sam hineingesteckt erscheinen, und es gelingt auch, dieses Netz — den optischen Querschnitt der früher besprochenen Röhren — durch Auflösung der Prismen in Säuren für sich zur Anschauung zu bringen.

Ich berufe mich, als Beleg für diese wichtige Thatsache, auf eine Abbildung von J. Tomes.[1] In derselben ist der nach Säurebehandlung übrig bleibende Rest des Querschnittes der Schmelzprismen als ein Netz dargestellt, in welchem durchaus keine, den Prismengrenzen entsprechenden Linien zu sehen sind. Ähnliche Abbildungen sind auch in dem Handbuche von Charles S. Tomes,[2] obwohl dort im Texte die verbreitete, aber mit den Abbildungen kaum vereinbare Auffassung vertreten wird, dass keine Kittsubstanz zwischen den Schmelzprismen existire.

Kurz, alle Erscheinungen sprechen dafür, dass zwischen den Schmelzprismen ein besonderer Kitt — analog dem Kitte der Epithelzellen — vorhanden sei, welcher sich zunächst durch sein optisches Verhalten und ferner dadurch von der Substanz fertiger Schmelzprismen unterscheidet, dass er in Säuren zu einer Zeit noch nicht gelöst ist, wo letztere bereits spurlos verschwunden sind. Über das optische Verhalten des Kittes sind noch einige Bemerkungen am Platze. Es wurde erwähnt, dass derselbe das Licht schwächer breche, als die Substanz der Prismen. Von diesem Thatbestande kann man sich nur dann überzeugen, wenn glatte Flächen der Prismen vorliegen. Hat man aber muschelige, concave Bruchflächen vor sich, so scheint oft das Gegentheil der Fall zu sein. Die Substanz zwischen den Prismen erscheint dann stark glänzend, während die Prismen matt erscheinen. Man darf sich aber dadurch nicht täuschen lassen. Die Lichtvertheilung wird dann dadurch bedingt, dass die gekrümmten Bruchflächen wie Concavlinsen wirken und nun gerade wegen des hohen Brechungsquotienten der Prismen so sich verhalten, als bestünden sie aus einer schwach lichtbrechenden Masse zwischen einem stark lichtbrechenden Geäder. Diese muscheligen Bruchflächen

---

[1] System der Zahnheilkunde, übersetzt von zur Nedden. Leipzig 1861, S. 243. Fig. 117.

[2] „Die Anatomie der Zähne etc.“, bearbeitet von L. Hollaender. Berlin 1877, S. 39, Fig. 20 und 21.

führen oft zu den täuschendsten Bildern, und ich kenne kein histologisches Object, bei dessen Untersuchung man sich in so hohem Masse fortwährend gegenwärtig halten muss, dass es bei kleinen Objecten mitunter sehr schwierig sein kann, den Wechsel von Erhöhungen und Vertiefungen von dem Wechsel stark und schwach lichtbrechender Substanz zu unterscheiden.

Wenn es nach dem bisher Bemerkten kaum zweifelhaft sein kann, dass zwischen den Prismen ein differenter Kitt vorhanden ist, so frägt es sich jetzt, woraus besteht der Kitt, ist er verkalkt oder nicht? Ich möchte mich für die Annahme entscheiden, dass der Kitt einmal der fast ausschliessliche Sitz der spärlichen organischen Substanz des ausgebildeten Schmelzes und jedenfalls relativ arm an Kalksalzen ist. Dafür spricht vor Allem das Verhalten gegen Säuren, welches in den Prismen des ausgebildeten Schmelzes — jugendlicher Schmelz verhält sich ganz anders — das Vorhandensein organischer Substanz nicht erkennen lässt, wohl aber in der Kittsubstanz zwischen den Prismen. Für die Armuth der Kittsubstanz an Kalksalzen spricht vor Allem das Verhalten der Zähne beim Trocknen. Wenn die diffusen Braunfärbungen von menschlichen Zähnen in und ausserhalb der Retzius'schen Linien nichts anderes als Luftansammlungen zwischen den Prismen sind, so ist dies nur unter der Annahme zu begreifen, dass zwischen den Prismen eine relativ weiche, wasserreiche Substanz vorhanden ist, an deren Stelle beim Eintrocknen theilweise Luft tritt. Wäre der Schmelz durch und durch gleichmässig verkalkt, so könnten beim Trocknen keine feinen Spalten, ja nicht einmal die so häufigen groben Sprünge auftreten, so wenig als an einem faserigen, nicht verwitternden Mineral, das an der Luft liegt. Weiter sprechen für den relativen Wasserreichthum der Kittsubstanz die Erscheinungen beim Erhitzen des Schmelzes. Erhitzt man Zahnschliffe so weit, dass das Zahnbein eine kohlschwarze Farbe annimmt, so findet man die Zwischenräume zwischen den Schmelzprismen überall viel schärfer und deutlicher, mag man was immer für eine Zusatzflüssigkeit anwenden. Dies wäre schwer begreiflich, wenn der Schmelz durch und durch verkalkt wäre, erscheint aber selbstverständlich, wenn eine relativ wasserreiche, der Austrocknung fähige, interprismatische Substanz existirt.

Noch bedarf die Frage der Besprechung, wie sich die Kittsubstanz des Schmelzes zum Schmelzoberhäutchen verhält. Was die Bedeutung des Schmelzoberhäutchens betrifft, so stelle ich mich auf die Seite Kölliker's, Kollmann's[1] und v. Brunn's[2] und betrachte dasselbe als ein Product der Schmelzzellen, als eine Cuticularbildung. Eine Zusammensetzung dieses dünnen, structurlosen Häutchens aus Zellen ist nicht nachzuweisen; wohl aber hängt dasselbe innig mit der Kittsubstanz der Schmelzprismen zusammen. Bei der Lösung in Säuren kann man die Röhren der Kittsubstanz in deutlicher Continuität mit dem Schmelzoberhäutchen sehen (Fig. 11); schliesslich löst sich freilich die Kittsubstanz vollständig auf, während das Schmelzoberhäutchen bekanntlich sehr widerstandsfähig gegen Säuren und Alkalien ist. Kittsubstanz und Schmelzoberhäutchen sind also chemisch verschieden, und wenn letzteres als hornartig bezeichnet wird, könnte man erstere als den löslichen Albuminaten nahestehend vermuthen. Histologisch sind aber die Kittsubstanz der Prismen und das Schmelzoberhäutchen continuirliche Bildungen.

Ganz anders als der fertige Schmelz verhält sich der noch optisch positive Schmelz neugeborner Kinder. Beim Lösen in Säuren bleibt nicht nur ein organischer Rest der Kittsubstanz, sondern auch ein organischer Rest der Prismen übrig. Dementsprechend erhält man beim Lösen in Säuren keine leeren, sondern von einer continuirlichen Masse erfüllte Röhren, so wie dies in Fig. 11*b* an der dem Schmelzoberhäutchen anliegenden Stelle dargestellt ist. Die organischen Reste des jugendlichen Schmelzes sind auch viel widerstandsfähiger gegen Säuren, als jene des ausgebildeten. Diese histologischen Befunde sind in guter Übereinstimmung mit der durch Hoppe festgestellten Thatsache, dass im kindlichen Schmelze 15—22% organische Substanz vorkommen. Da der Schmelz des Erwachsenen nur 2—4% organische Substanz enthält, verschwinden also relativ 11—20% organischer Substanz. Ob dieses Verschwinden nur ein scheinbares, durch die allmählige Zunahme der Erdsalze ist, oder theilweise ein absolutes, dürfte schwer zu entscheiden sein.

---

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in München. Math.-phys. Cl. 1869, S. 162.

[2] Anatomischer Anzeiger 1888, S. 506.

Es ist mir nicht gelungen, festzustellen, ob die in den jugendlichen Schmelzprismen reichlich vorhandene organische Substanz in den fertigen Schmelzprismen wirklich verschwunden ist, oder ob sie nur desshalb der Beobachtung entgeht, weil sie stets gleichzeitig mit den Kalksalzen sich auflöst.

VII. Die Canälchen des Schmelzes und ihr Zusammenhang mit den Canälchen des Zahnbeines.

Schliesslich möge noch die sonderbarste von allen strittigen, die Schmelzstructur betreffenden Fragen erörtert werden, die Frage nämlich, ob und welcher Zusammenhang zwischen den Canälen des Zahnbeines und dem Schmelze bestehe. J. Tomes[1] und Kölliker[2] halten den Übergang der Zahncanälchen in den Schmelz über jeden Zweifel erhaben, Waldeyer[3] leugnet entschieden, dass ein solches Structurverhältniss existire. Schmelz und Zahnbein entwickeln sich nachweislich unabhängig von einander, und die einzige entfernte Analogie wäre, so scheint es, in dem Hineinwachsen von Nerven in Epithelien gegeben, wenn in der That Zahncanälchen in den Schmelz eindringen. Ich muss mich nun, was die thatsächlichen Befunde betrifft, entschieden auf die Seite von J. Tomes und Kölliker stellen. Waldeyer hatte keine Gelegenheit, Beutelthierzähne zu untersuchen,[4] vermuthet aber mit Hannover, dass der Schmelz dieser Thiere, in welchem die Fortsetzungen der Zahncanälchen leicht und massenhaft nachzuweisen sind, nur ein modificirtes Zahnbein sei. Diese Vermuthung trifft aber nicht zu. Ich konnte Zähne von drei trockenen, jedoch nicht macerirten Beutelthierschädeln, welche mir mein Assistent, Dr. Schaffer, aus seiner Sammlung von Säugethierschädeln zur Verfügung stellte, untersuchen. Zwei der Schädel gehörten ausgewachsenen Thieren, und zwar den Arten: *Hypsiprymnus Betongia* (Fam. *Macropodidae*) und *Petaurus Belideus* (Fam. *Phalangistidae*), der dritte aber einem jungen, nicht sicher bestimmbaren

[1] Philosoph. Transact., London 1849, p. 403 und Lectures on Dental Physiology and Surgery, p. 35.

[2] A. a. O. S. 370.

[3] A. a. O. S. 337.

[4] Zeitschrift für rationelle Medicin, III. R., XXIV. Bd. (1865), S. 17.

Thiere aus der Gattung *Macropus* an. An diesem jungen Schädel war gerade der erste bleibende Molaris hinter dem (einzigen) noch vorhandenen Milchmolaris im Durchbruche begriffen. Der erste bleibende Molaris, der noch keine Wurzeln hatte, wurde zur Untersuchung gewählt; von den beiden anderen, ausgewachsenen Thieren wurde ebenfalls je ein Molarzahn verwendet. Der Schmelz aller dieser Zähne besteht aus deutlichen Prismen, welche im Querschnitte polygonal erscheinen (Fig. 14) und sich isoliren lassen. Die Prismen des jungen *Macropus*-Zahnes zeigten Neigung zu nadelartiger Zerspaltung. Bei Ätzung mit Salzsäure konnte keine deutliche Querstreifung erhalten werden.

Merkwürdig ist, dass der Schmelz sowohl von den ausgewachsenen Thieren, als vom jungen *Macropus*, entschieden positiv doppelbrechend sich erwies, wie kindlicher Schmelz. Sehr leicht war an polirten, dünnen Schliffen das Vorkommen zahlreicher, dünner, drehrunder, zum Theil verzweigter, fast bis zur Schmelzoberfläche reichender, lufthaltiger Röhrchen vom Ansehen der Zahncanälchen zu constatiren (Fig. 16, *a*). Dass die Röhrchen in der That fast drehrunde Gebilde, nicht etwa Spalten sind, liess sich zweifellos an jenen Stellen beobachten, wo Schmelzprismen im Querschliffe vorlagen (Fig. 14). Es zeigten sich dann die Röhrchen als schwarze Punkte zwischen den Prismen und bei *Hypsiprymnus* in solcher Vertheilung, dass jedes Prisma mit 3—5 solcher Röhrchen in Berührung stand. Beim Auflösen des Schmelzes in Salzsäure lösten sich bei den alten Zähnen die Prismen schliesslich spurlos; die Röhrchen blieben aber längere Zeit — nach dem Auswaschen des Präparates unter dem Deckglase und Zusatz von verdünntem Glycerin — noch tagelang erhalten. Sie hatten in Wasser fast das Ansehen elastischer Fasern; doch konnte man da und dort in denselben körnchenartige Bildungen bemerken.

Der Zusammenhang dieser Röhrchen mit dem Zahnbeine war namentlich beim Stossen auf das Deckglas überzeugend zu sehen, und ausserdem konnte man während solcher künstlich hervorgerufener Bewegungen an den flottirenden Röhrchen sicher bemerken, dass sie isolirte drehrunde Gebilde waren, die nicht etwa durch Membranen zusammenhingen. Im Liegen traten an den Röhrchen Tröpfchenbildungen auf; unter Zunahme derselben

zerfielen die Röhrchen nach und nach und lösten sich schliesslich spurlos auf.

Während die Zähne der ausgewachsenen Thiere, abgesehen von den Schmelzcanälchen, beim Lösen in Salzsäure keinen Schmelzrückstand erkennen liessen, zeigte der junge Zahn von *Macropus* ein analoges Verhalten wie ein Kinderzahn. Beim Lösen eines Schmelzsplitters blieb ein zusammenhängender Rest von organischer Substanz zurück, in welchem die Schmelzcanälchen enthalten waren. Da an Querschliffen von Schmelzprismengruppen, wie bei *Hypsiprymnus* und *Petaurus*, die Schmelzcanälchen zwischen den Prismen zu sehen sind, so sind offenbar im jungen Beutelthierschmelze die Canälchen in die interprismatische Kittsubstanz eingelagert.

Der Zusammenhang der Schmelzcanälchen mit jenen des Zahnbeines ist auch an Schliffen — mit einer später zu besprechenden Ausnahme — leicht festzustellen, und es waren namentlich die eigenthümlichen Anschwellungen der Röhren an der Grenze des Schmelzes gegen das Zahnbein, welche J. Tomes insbesondere von *Macropus* abbildet, sehr schön zu sehen. An den thatsächlichen Angaben des ausgezeichneten englischen Forschers kann also nicht gerüttelt werden.

Nach diesen Erfahrungen an den Beutelthieren untersuchte ich nun Nagethierzähne, an welchen das Vorkommen von Schmelzcanälchen durch J. Tomes[1] ebenfalls bekannt ist. Schmelzcanälchen, welche mit den Zahncanälchen zusammenhängen, sind allerdings nur beim *Jerboa (Dipus aegyptius)* sicher nachgewiesen. Es ist jedoch nicht schwierig, auch bei anderen Nagerzähnen Schmelzcanälchen aufzufinden, obwohl dieselben nicht so zahlreich und bei Weitem nicht so in die Augen fallend sind, wie bei den Beutlern. Meine Untersuchungen beschränkten sich auf wenige Typen (Kaninchen, Meerschweinchen, Hausmaus und Eichhörnchen) und nur auf wenige Zähne, und es ist mir nicht gelungen, an diesen Objecten den Zusammenhang von Zahn- und Schmelzcanälchen zu sehen; ja für die Backenzähne des Meerschweinchens und der Maus habe ich mich mit Bestimmtheit überzeugt, dass ein solcher Zusammenhang in einem grossen

[1] Philos. Transactions, 1850, Part II, p. 529.

Theile der Zahnkrone gewiss nicht vorhanden ist. Auf der anderen Seite ist aber sicher, dass es in den Nagerzähnen Schmelzcanälchen gibt, und diese Thatsachen scheinen den Schlüssel für das Verständniss der ganzen verwickelten Frage zu enthalten.

Bei den Mäusen kommt das eigenthümliche Verhältniss vor, dass aus nur einer einzigen oder wenigen Lagen paralleler Prismen gebildete Schichten, regelmässig alternirend, unter fast rechten Winkeln sich überkreuzen.

Wird die eine Prismenlage senkrecht durchschnitten, so wird die andere der Länge nach getroffen. Ein Stück eines so geführten Schliffes von dem Molarzahne einer Maus ist in Fig. 13 abgebildet. Derartige Bilder können, nebenbei bemerkt, auch eine Quelle der Täuschung bezüglich des natürlichen Vorkommens quergestreifter Prismen sein, da bei schwacher Vergrösserung die Reihe der querdurchschnittenen Prismen zwischen den Längsschnitten wie ein quergestreiftes Prisma erscheinen kann. Betrachtet man nun dieses Bild genauer, so erkennt man die Querschnitte der Prismen als symmetrische Sechsecke und in den einspringenden Ecken zwischen den Prismen kreisrunde Punkte, welche an trockenen Schliffen tief schwarz erscheinen und den Querschnitten von Schmelzcanälchen entsprechen. An Schliffen, welche die Prismenlagen der Länge nach oder schräg durchschneiden, erkennt man die Schmelzcanälchen als kürzere oder längere dunkle Striche (Fig. 13 *d* und Fig. 15 *a*). Ich bemerke noch, dass man an Präparaten, welche mit Carmin oder Eosin gefärbt wurden, sowohl am Schmelze der Beutelthiere, als an jenem der Nager, die Schmelzcanälchen deutlich roth gefärbt erhalten kann, während die Kittsubstanz der Prismen keine merkliche Färbung zeigt.

Was nun das Verhalten des Zahnbeines bei den Nagerzähnen anbelangt, so gibt es, wie gesagt, an denselben zweifellos Stellen, an welchen sicher kein Übergang der Zahncanälchen in die deutlich erkennbaren Canälchen des Schmelzes stattfindet. Eine solche Stelle wurde in Fig. 15 vom Molarzahne einer Maus abgebildet. Man konnte sich bestimmt davon überzeugen, dass die Zahncanälchen gegen die Oberfläche des Zahnes unter wiederholten Theilungen in ein feines Geäder ausgehen, welches sich in einer messbar dicken, vollständig von Canälchen freien, an-

scheinend homogenen Zahnbeinlage, welche mit ebener Fläche an den Schmelz angrenzt, mit blinden Enden verliert. Solche Stellen beweisen, wie ich glaube, unwiderleglich, dass es Schmelzcanälchen gibt, die ganz unabhängig von den Zahncanälchen entstanden sein müssen. Nachdem ich diese Erfahrungen an den Nagerzähnen gemacht hatte, sah ich nun die wenigen Schliffe von Beutlerzähnen, die mir zu Gebote standen, nochmals genau durch und fand nun auch am Zahnhalse des Molarzahnes von *Petaurus* (nicht deutlich bei *Hypsiprymnus* und *Macropus*) ein ganz analoges Verhalten, wie es eben von der Maus beschrieben und abgebildet wurde (Fig. 16 *d*), während am grössten Theile der Zahnkrone ein unzweifelhafter Übergang der Zahncanälchen in die Schmelzcanälchen vorhanden war (Fig. 16 *a—c*). Diese Befunde lassen es nun als sehr wahrscheinlich erscheinen, dass Schmelz- und Zahncanälchen überhaupt unabhängig von einander entstehen. Diese Annahme hat schon Tomes gemacht,[1] der die Schmelzcanälchen vermuthungsweise aus in Röhren sich umwandelnden Schmelzzellen hervorgehen lässt. Auch die Thatsache, dass am Zahnhalse der Beutler die Verbindung von Schmelz- und Zahncanälchen fehlen kann, hat schon Tomes festgestellt.[2] Wie die Verbindung aber zu Stande kommt, darüber kann ich nur eine Vermuthung aussprechen. Sicher ist, dass bei der Entwicklung der Zahngewebe die Bildung der ersten Lagen des Zahnbeines stets der Bildung des Schmelzes vorausgeht. Ich vermuthe nun, dass ursprünglich überall das Zahnbein bei der ersten Bildung ähnlich beschaffen ist, wie es eben von der Maus beschrieben wurde.

Zu dieser Annahme führen vor Allem das Verhalten des Zahnbeines an den Wurzeln der Zähne bei den genannten Beutelthieren, insbesondere bei *Petaurus*, wo überall in ausgezeichnet schöner Weise das gleiche Verhalten an der Zahnbeinoberfläche zu sehen war, wie es eben von der Maus beschrieben und abgebildet wurde (vergl. Fig. 16 *e* und 15), ferner die Analogien mit der besser bekannten Knochenentwicklung, bei welcher man meistens bei der ersten Bildung eine homogene Grenzschicht beobachtet.

---

[1] Philos. Transact. 1849, S. 403.

[2] Philos. Transact. 1850, Part II, S. 529.

Ich glaube nun, dass in den Fällen, in welchen Übergänge von Zahncanälchen in Schmelzcanälchen vorkommen, der Schmelzbildung eine Resorption des primär gebildeten Zahnbeines vorausgeht, bis die Zahncanälchen eröffnet sind, und dass dann erst die Schmelzbildung beginnt, wobei die sich entwickelnden Schmelzcanäle im Anschlusse an die eröffneten Zahncanälchen entstehen. Die Resorption des Zahnbeines kann von den Schmelzzellen selbst oder vielleicht von dem in der ersten Bildung begriffenen Schmelze ausgehen. Das Alles sind nur Vermuthungen, die erst durch histogenetische Untersuchungen einen festeren Boden erhalten könnten; trotzdem scheue ich mich nicht, sie auszusprechen, weil sie mir wenigstens eine mögliche Erklärung des sonst völlig unbegreiflichen Structurverhältnisses zu enthalten scheinen.

Von diesen eben entwickelten Gesichtspunkten aus scheint mir auch die höchst eigenthümliche Verbindung von Zahnbein und Schmelz bei Menschenzähnen, welche von dem Verhalten der Beutler- und Nagerzähne völlig abweicht, begreiflich zu sein. Nach Schmelzcanälchen, wie sie in den letztgenannten Zähnen vorkommen, also präformirten, drehrunden Canälchen, welche den grössten Theil der Dicke des Schmelzes durchsetzen, sucht man in der Regel vergeblich; wohl aber findet man an jedem geeigneten Schliffe von Menschenzähnen da und dort Stellen, an welchen die Zahncanälchen ein kurzes Stück, höchstens 20—50 μ weit, manchmal noch unter dichotomischer Theilung in den Schmelz hineinragen (Fig. 12). Nirgends, auch gegen den Zahnhals nicht, konnte ich bisher an Menschenzähnen Stellen finden, wo alle Zahncanälchen, ähnlich wie bei Nagern, mit blinden Enden in einer unmittelbar unter dem Schmelze gelegenen homogenen Schicht sich verlieren; gewöhnlich reichen die Zahncanälchen, wenn sie nicht ein kurzes Stück in den Schmelz eindringen, mindestens bis knapp an den Schmelz, wo sie meistens wie abgeschnitten aufhören. Nimmt man nun die eigenthümliche Abgrenzung der Zahnbeinoberfläche hinzu, welche frappant an eine typische Knochenresorptionsfläche erinnert, so kann man sich des Eindruckes nicht erwehren, dass bei den Menschenzähnen allgemein vor der Schmelzbildung eine Resorption des Zahnbeines erfolgt, durch welche die Enden der Zahncanälchen arrodirt und blossgelegt werden. Die Oberfläche des Zahnbeines unter dem Schmelze

der Menschenzähne ist stets mit rundlichen Gruben versehen, zwischen welchen firstartige Kanten gegen den Schmelz vorragen.[1] Es ist genau das Bild der Howship'schen Lakunen einer Knochenresorptionsfläche. Der Schmelz greift mit halbkugeligen Vorsprüngen in die Gruben des Zahnbeines ein und zeigt der Form nach dasselbe Verhalten, wie eine Knochenappositionsfläche. Mit Rücksicht auf diese Bilder, hat bereits Wedl eine Resorption vermuthet. Das Eindringen der Zahncanälchen in den Schmelz des Menschen wäre diesen thatsächlichen Befunden entsprechend vielleicht in etwas anderer Weise zu erklären, als bei Beutlern und Nagern, nämlich so, dass die im Schmelze befindlichen Stücke von Canälchen sich um Reste von Zahnfasern gebildet haben, welche bei der Resorption stehen geblieben sind. Selbstständige Schmelzcanäle, ohne Zusammenhang mit Zahncanälchen, wie sie bei den Nagern vorkommen, glaube ich an einigen Zahnschliffen vom Menschen gesehen zu haben, jedoch nur an beschränkten Stellen, gegen den zugeschärften Schmelzrand. In der Regel aber finden sich beim Menschen nur Spalten in der Kittsubstanz zwischen den Schmelzprismen, welche ohne typische Form sind und — abgesehen von pathologischen Bildungen — sämmtlich nur in Folge von Schrumpfung und Eintrocknung der im Leben wasserreichen Kittsubstanz zu entstehen scheinen. Man kann höchstens vermuthen, dass die in den Retzius'schen Linien so leicht auftretenden Spaltbildungen gleichsam rudimentär bleibende Ansätze zur Bildung von Schmelzcanälchen sind, wie sie bei Beutlern und Nagern zur vollen Entwicklung kommen.

Die durch die Untersuchung der strittigen Punkte gewonnenen Resultate möchte ich schliesslich in folgenden Sätzen kurz zusammenfassen:

1. Die bräunlichen Parallelstreifen von Retzius beruhen auf dem Auftreten von Luft zwischen Reihen von Schmelzprismen an trockenen Zähnen. Sie sind bandförmig und nicht Durchschnitte rings um den Zahn gehender, braun gefärbter Schichten. Wo sie scharf begrenzt und regelmässig angeordnet sind, münden

[1] Die Oberfläche des Zahnbeines unter dem Cemente verhält sich ganz anders. Sie ist glatt und gewöhnlich mit einer homogenen Grenzschicht versehen.

sie in den Furchen zwischen den Querwülstchen der Schmelzoberfläche.

2. Echte Querstreifen der Schmelzprismen entstehen nur durch Säuren. Die Querstreifen sind also Ätzstreifen und vielleicht nur durch die Anisotropie der sonst homogenen Schmelzprismen bedingt (darüber vergl. die Zusammenfassung am Schlusse des V. Abschnittes, S. 88).

3. Zwischen den Schmelzprismen befindet sich eine kalkarme oder vielleicht unverkalkte Kittsubstanz, welche mit dem structurlosen Schmelzoberhäutchen zusammenhängt, von diesem aber durch die leichte Löslichkeit in Säuren verschieden ist.

4. Bei Beutelthieren und Nagern kommen echte, drehrunde Schmelzcanälchen vor, welche bei den Beutelthieren (*Macropus*, *Hypsiprymnus* und *Petaurus*) mit den Zahncanälchen zusammenhängen, bei einigen Nagern (*Mus*, *Cavia*) aber nicht. Die Schmelzcanäle der genannten Thiere verlaufen zwischen den Prismen und entstehen unabhängig von den Zahncanälchen. Der Schmelz der Beutelthiere ist positiv doppelbrechend. Beim Menschen dringen nur ganz kurze Stücke der Zahncanälchen in den Schmelz, während selbstständige Schmelzcanälchen in der Regel fehlen. Die Spaltbildungen im menschlichen Schmelze entstehen durch Eintrocknen oder Schrumpfung der interprismatischen Kittsubstanz.

Erklärung der Tafeln.

Tafel I.

Fig. 1. Ein Stück vom Querschliffe eines Molarzahnes eines älteren Menschen Vergr.: 30.

a Schmelzoberfläche, *b* Grenze von Schmelz und Zahnbein, *c* Grobe, durch das Schleifen entstandene Sprünge.

Abgesehen von diesen Sprüngen *c* sind nur die Retzius'schen Linien dargestellt. Trockener Schliff in Canadabalsam.

Fig. 2. Ein Stück vom Längsschliffe eines bleibenden Eckzahnes. Vergr.: 30.

Das dargestellte Schmelzstück entspricht der labialen Fläche des Zahnes, an einer Stelle, wo der Schmelz sich bereits gegen den Zahnhals verdünnt.

a Schmelzoberfläche, *b* Zahnbein, *c* Richtung gegen die Zahnkrone, *d* Richtung gegen den Zahnhals. Es sind nur die Retzius'schen Linien und einzelne zwischen den Schmelzprismen befindliche, lufthaltige, längere Spalten, welche bei dieser Vergrösserung noch sichtbar sind, dargestellt. Trockener Schliff in Canadabalsam.

Fig. 3. Eine kleine Stelle aus dem in Fig. 2 abgebildeten Schliffe bei 210 maliger Vergrösserung.

a, *b* Schmelzoberfläche. Bei *a* Retzius'sche Linien erster Art mit Bruchflächen von Prismen. Bei *b* Linien erster Art mit glatt abgeschliffenen Prismen. *c* Retzius'sche Linie zweiter Art, durch die Oberfläche durchschimmernd. Die lufthaltigen Stellen sind überall dunkel gehalten; die Prismengrenzen, soweit sie nicht lufthaltig sind, wurden durch zarte Striche angedeutet.

Fig. 4. Die drei Formen Retzius'scher Linien erster Art bei noch stärkerer, 770 maliger Vergrösserung, nach demselben Schliffe wie Fig. 3 und 4.

a Prismen mit muscheligem Querbruche und Luft zwischen und weiter rechts rings um die Prismen.

b Glatt abgeschliffene Prismen mit Luft rings um die Prismenenden.

c Glatt abgeschliffene Prismen mit Luft in den Spalten zwischen den Prismen.

Fig. 5. Mit verdünnter Salzsäure erzeugte Querstreifen der Prismen von einem Molarzahne eines Erwachsenen. Vergr.: 770.

Fig. 6. Ebenso, von einem Schneidezahn eines achtjährigen Knaben. Querstreifen ungleich.

Fig. 7. Bruchquerstreifen von Schmelzprismen von einem Schneidezahne eines achtjährigen Knaben. Vergr.: 770.

Tafel II.

Fig. 8. Bruchschrägstreiten und muschelige Aussplitterung der Prismen von einem Schmelzsplitter desselben Zahnes wie Fig. 7. Vergr.: 770.

Fig. 9. Aufsicht auf ebene Schrägbrüche der Prismen von der Form, wie sie in Fig. 10 bei stärkerer Vergrösserung im Profil dargestellt sind. Von demselben Zahne wie Fig. 7. Vergr.: 210.

Fig. 10. Bruchschrägstreifen und ebene schräge Bruchenden, sowie muschelige Aussplitterungen von Schmelzprismen. Von demselben Zahne wie vorher. Vergr.: 770.

Fig. 11. Kittsubstanz und Schmelzoberhäutchen vom bleibenden Eckzahne eines vierjährigen Kindes, nach Auflösung der Kalksalze des Schmelzes in verdünnter Salzsäure. Halbschematischer Längsschnitt.

a Schmelzoberhäutchen, *b* Rest der Prismen in der oberflächlichen Schmelzschicht, *c* Schmelzschicht, in welcher leiterartig angeordnete Querwände von den Prismen übrig blieben, *c'* Schmelzschicht, in welcher die Prismen sich vollständig lösten, *e* Kittsubstanz zwischen den Prismen. Vergr.: circa 770.

Fig. 12. Grenze von Zahnbein und Schmelz. Menschlicher Schneidezahn. Vergr.: 210.

a Schmelz (von welchem nur ungefähr ein Zehntel der Dicke dargestellt ist), *b* Schmelzgrenze gegen das Zahnbein, *c* Zahnbein mit den Zahncanälchen, *d* Zahncanälchen, in den Schmelz eindringend.

Fig. 13. Gruppe von Schmelzprismen aus dem Längsschliffe eines Molarzahnes der weissen Hausmaus. Vergr.: 770.

a Prismenreihen im Querschliffe, *b* Prismen im Längsschliffe, *c* Schmelzcanälchen im Querschnitte, *d* in der Längsansicht.

Fig. 14. Gruppe von Schmelzprismen im Querschnitte mit dazwischenliegenden, ebenfalls quer durchschnittenen Schmelzcanälchen. Von einem Längsschliffe durch die Krone eines Molarzahnes von *Hypsiprymnus Betongia*. Vergr.: 770.

Fig. 15. Vom Längsschliffe eines Molarzahnes der weissen Maus, gegen den Zahnhals.

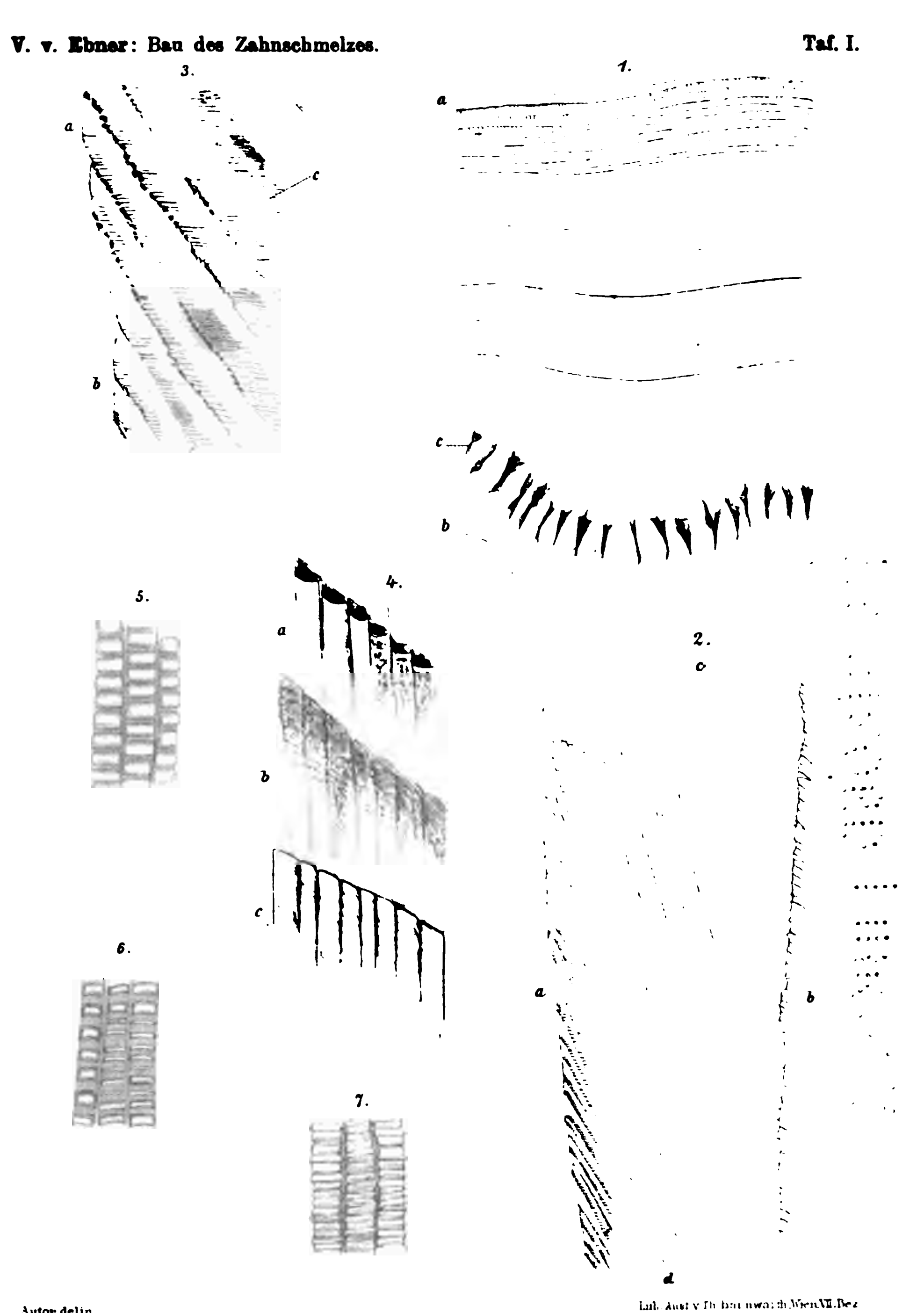
a Schmelz (die dunklen Striche und Punkte entsprechen den Schmelzcanälchen), *b* Grenze von Schmelz und Zahnbein, *c* homogene Oberfläche des Zahnbeines, *d* Zahnbein mit Zahncanälchen, welche gegen die Oberfläche unter vielfacher Theilung blind endigen. Vergr.: 210.

Fig. 16. Vom Längsschliffe eines Molarzahnes von *Petaurus Belideus*. Vergr.: 210.

a Schmelz der Zahnkrone mit Schmelzcanälchen, die mit den Zahncanälchen zusammenhängen, *b* Zahnbein, *c* Schmelz gegen den Zahnhals, in welchem die Schmelzcanälchen seltener werden und nicht mehr mit den Zahncanälchen zusammenhängen, *d* Zugeschärfter Rand des Schmelzes ohne Canälchen, *e* homogene, oberflächliche Lage des Zahnbeines, in welcher die Zahncanälchen des Zahnhalses sich verlieren, nach aufwärts allmählig sich verschmälernd und ungefähr bis *c* reichend, von wo an die Zahncanälchen in die Schmelzcanälchen übergehen.

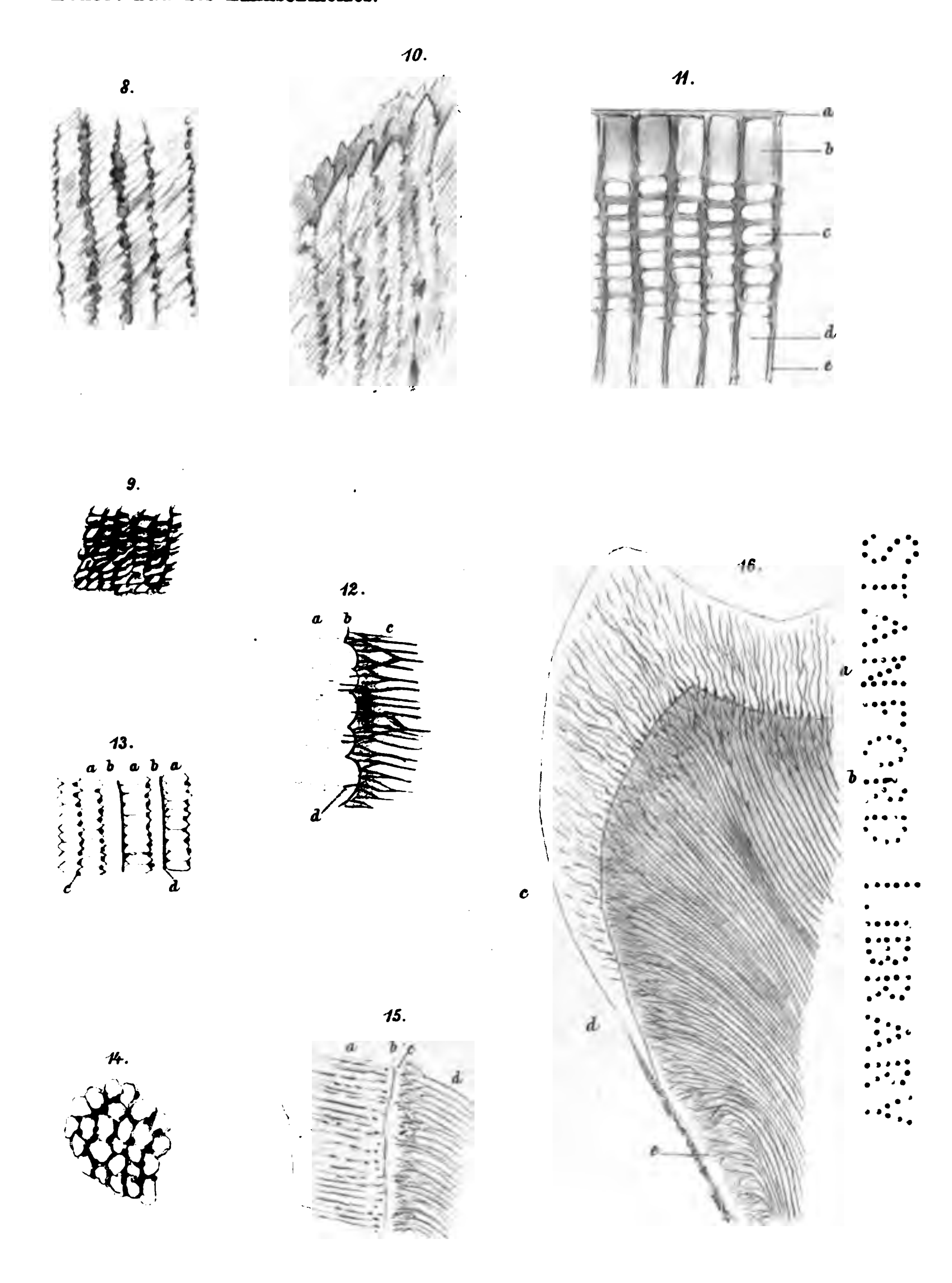
Sämmtliche Figuren mit Ausnahme von Fig. 11 sind in ihren wesentlichen Contouren mit der Camera lucida angelegt.

Inhaltsübersicht.



Autor delin.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien, VII. Bez.



Autor delin. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien, VII. Bez.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. II. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie, des Menschen und der Thiere; sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

IV. SITZUNG VOM 6. FEBRUAR 1890.

Der Vorsitzende gedenkt in warmen Worten des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 29. Jänner d. J. erfolgte Ableben des correspondirenden Mitgliedes Prof. Dr. Melchior Neumayr in Wien erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1889) des 98. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Herr G. C. Schmidt in Basel übersendet eine Abhandlung: „Über die Volumänderung beim Lösen von Salzen in Wasser".

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben von Herrn J. Richard Harkup in Krems a. D. behufs Wahrung der Priorität vor, welcher angeblich eine Beschreibung seiner Erfindung hinsichtlich einer neuartigen Schiesspulverladung für alle Arten von Schusswaffen enthält.

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine im physikalisch-chemischen Laboratorium der k. k. Wiener Universität von Herrn Dr. James Moser ausgeführte Arbeit: „Vergleichende Beobachtung von Inductionscapacität und Leitungsfähigkeit evacuirter Räume".

Herr Prof. Loschmidt überreicht ferner: Sechs Mikrophotographien einiger für die Lehre von den Ton-

empfindungen wichtiger Organe des Ohres, welche von Herrn Dr. Tomas Albarracin aus Chile in dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Wiener Universität unter der Leitung des Herrn Dr. Moser ausgeführt worden sind.

Das w. M. Herr Prof. Wiesner überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. E. Heinricher, Professor an der k. k. Universität zu Innsbruck, welche den Titel führt: „Über einen eigenthümlichen Fall von Umgestaltung einer Oberhaut und dessen biologische Deutung“.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak berichtet über eine Arbeit des Herrn Prof. Dr. Friedrich Becke in Czernowitz: „Über die Ursache der Tetartoëdrie des Dolomit“.

Herr Dr. J. Schaffer, Privatdocent und Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Die Färbung der menschlichen Retina mit Essigsäurehämatoxylin“.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Direccion General de Estadistica de la Provincia de Buenos Aires, Censo Agricolo-Pecuario de la Provincia de Buenos Aires. Levantado en el mes de octubre de 1888. Buenos Aires, 1889; 8°.

Von dem auswärtigen Ehrenmitgliede M. Charles Hermite eingesendet:

Institut de France. Académie des Sciences, Discours de M. Hermite, Président, lu dans la séance publique annuelle le 30 décembre 1889. Paris, 1889; 4°.

Université de France. Académie de Paris, Inauguration de la Nouvelle Sorbonne par le Président de la République le 5 août 1889. Paris, 1889; 4°.

V. SITZUNG VOM 13. FEBRUAR 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October-December 1889) des 98. Bandes, Abtheilung III der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Hofrath Dr. L. Schmarda übersendet eine Abhandlung von Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, betitelt: „Zur Systematik der Gallmilben".

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Bahnbestimmung des Meteors vom 23. October 1889, von Prof. G. v. Niessl in Brünn.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

K. k. Ackerbau-Ministerium, Bilder von den Kupferkies-Lagerstätten bei Kitzbühel und den Schwefel-Lagerstätten bei Swoszowice. Nach der Natur aufgenommen von den k. k. Bergbeamten, redigirt von Ministerialrath F. M. v. Friese. Herausgegeben auf Befehl Sr. Excellenz des Herrn Ackerbau-Ministers Julius Grafen Falkenhayn. (Mit 78 Lagerstätten-Bildern.) Wien, 1890; 4°.

Die Färbung der menschlichen Retina mit Essigsäure-hämatoxylin

von

Dr. **Josef Schaffer**

Privatdocent und Assistent an der histologischen Lehrkanzel der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1890.)

Versuche mit dem von Kultschitzky[1] zur Färbung des centralen Nervensystems empfohlenen Essigsäure-Hämatoxylin ergaben an Spinalnerven sehr schöne Resultate; am menschlichen Rückenmark gelang es mir aber bei der peinlichsten Einhaltung der Vorschriften nicht, Bilder zu erhalten, die nach Kultschitzky gleichwerthig sein sollten mit den nach der Weigert'schen Methode hergestellten.

Ich konnte bis jetzt für das Misslingen keinen Grund finden, wohl aber fand ich, dass auch andere Prüfer der Methode (Schiefferdecker)[2] mit derselben zu keinem befriedigenden Resultate gelangt waren.

Die Rückenmarksschnitte, welche von einem wohlerhaltenen, in Müller'scher Flüssigkeit gehärteten Rückenmarke eines Justificirten angefertigt waren, wurden in der Färbeflüssigkeit jede halbe Stunde controlirt; nach 1—2 Stunden trat schon gewöhnlich ein deutliches Dunkelwerden derselben auf und nach 5—6stündigem Verweilen in der Farbflotte war der Markmantel intensiv schwarzblau gefärbt, etwas durchsichtiger die graue Substanz ohne aber eine scharfe Differenzirung des Faserverlaufes zu zeigen. Analog dem Vorgange bei der Weigert'schen Färbung,

---

[1] Anatom. Anz. 1889, Nr. 7.

[2] „Das Mikroskop und die Methoden der mikroskopischen Untersuchung" von Behrens, Kossel und Schiefferdecker. Braunschweig 1889, I. Bd., S. 198.

überfärbte ich nun die Schnitte, versuchte sie dann in der bekannten Lösung von Borax-Ferridcyankalium zu differenziren, und zu meiner Befriedigung erhielt ich ein so scharfes Bild des Faserverlaufes, wie es nur je durch die anderen bekannten, besten Methoden möglich ist.

Ich glaube demnach, dass man die Einführung des Essigsäurehämatoxylins in die Nervenfärbetechnik als einen bedeutenden Fortschritt bezeichnen muss, denn durch sie werden alle die mehr minder umständlichen und eingreifenden Vorbehandlungen der Präparate, wie sie die Methoden Weigert's, Pal's und Anderer erheischen, überflüssig, ohne dass der Schlusseffect in irgend einer Beziehung hinter dem der angeführten, complicirten Färbeverfahren zurückbliebe. Diese bedeutende Abkürzung der Procedur dürfte besonders für den pathologischen Anatomen von Wichtigkeit sein, dem es sich häufig darum handelt, rasch über Vorhandensein und Ausdehnung von Degenerationsvorgängen im Centralnervensystem orientirt zu sein.

Die etwas lange dauernde Härtung der Organe in Müller'scher Flüssigkeit kann durch die raschere in Chromsäure oder chromsaurem Kali ersetzt werden. Ja, auch an in Alkohol gehärteten Objecten gelingt die Färbung, wenn man die Schnitte früher auf kurze Zeit (bis 24 Stunden) in eine, etwa 1%ige Lösung von Chromsäure oder chromsaurem Salz einlegt.

Die gute Verwendbarkeit dieser Methode veranlasste mich, sie auch auf andere Objecte auszudehnen. So versuchte ich zunächst an Durchschnitten menschlicher Augen den Plexus ciliaris darzustellen, welcher Versuch daran scheiterte, dass sich der Musculus ciliaris intensiv dunkelbraun, fast schwarz färbte, so dass ich ein zierliches Bild seiner netzartig angeordneten Bündelzüge erhielt; dabei nahm der Inhalt der Blutgefässe einen charakteristisch blau-schwarzen Ton an, so dass die Choriocapillaris wie ein gut injicirtes Präparat erschien.

Ausserdem machte ich aber an demselben Schnitte die interessante Wahrnehmung, dass an den vorhandenen Theilen der Retina die Stäbchenzapfenschicht, und zwar nur die Aussenglieder und Ellipsoide der Stäbchen und Zapfen scharf und distinct blau gefärbt hervortraten, während die Innenglieder den hellbraunen Ton der übrigen Netzhaut angenommen hatten.

Diese zufällige Beobachtung regte mich zu weiteren Versuchen an, welche ich in der Hoffnung anstellte, eine brauchbare Differentialfärbung für die Sehzellenschicht der Retina zu finden, welche zunächst von Interesse für Demonstrationen, dann aber auch für vergleichend anatomische Untersuchungen sein konnte. Da die Beizung der Präparate mit Chromsalzen für das Gelingen der Färbung eine unerlässliche Bedingung ist, versuchte ich zunächst, ob die Art derselben einen Einfluss auf die Differenzirung hat, und stellte eine Reihe von Parallelversuchen mit verschiedenen Chromsalzen (Natrium-, Ammonium- und Kaliumbichromat) und reiner Chromsäure in 1 % Lösungen an. Sämmtliche Beizen ergaben ziemlich ähnliche Resultate, doch scheint mir die Chromsäure den Vorzug vor allen zu verdienen. Die Methode, Celloidinschnitte von Präparaten, die in Müller'scher Flüssigkeit gehärtet wurden, vor dem Färben kurz in schwache Lösung von Chromsäure zu bringen, hat Flesch[1] zuerst angewendet. Die Schnitte, gleichviel ob Präparaten aus Müller'scher Flüssigkeit oder Alkohol entnommen, wurden über Nacht in der 1 % Lösung belassen, dann kurze Zeit ausgewässert, und in die Farbstofflösung gebracht. Der Grad der Auswässerung ist von Bedeutung für das Gelingen, und zwar darf ein gewisser Grad nicht überschritten werden, weil sonst die Bildung des Chromhämatoxylinlackes und damit die Färbung eine mangelhafte wird. So zeigten Präparate aus Müller'scher Flüssigkeit, welche lange Zeit im fliessenden Wasser ausgewaschen und in Celloidin eingeschlossen worden waren, nur eine blassblaue oder Lilafärbung der Zapfenellipsoide, welche sich allerdings scharf gegen die bräunlich gefärbten Aussenglieder absetzten.

Die Schnitte färbten sich nach dem Grade ihrer Beizung mehr weniger rasch schwarz; die nachfolgende Entfärbung in der Weigert'schen Boraxferridcyankaliumlösung geht ziemlich schnell vor sich, liefert aber auch nach der Dauer ihrer Einwirkung verschiedene Bilder. Im Allgemeinen ist die Differenzirung beendet, wenn die Stäbchenzapfenschicht allein noch dunkel gefärbt hervortritt, alle übrigen Schichten für das blosse Auge einen bräunlichen Ton angenommen haben. Die Differen-

[1] Zeitschr. für wiss. Mikr. Bd. I, S. 564.

zirung ist aber unumgänglich nothwendig, weil man ohne dieselbe nur eine intensive Blaufärbung der ganzen Retina erhält, obwohl auch hier schon eine besondere Vorliebe der Stäbchenzapfenschicht für den Farbstoff bemerkbar wird.

Ich gebe nun, an der Hand einiger Abbildungen, kurz eine Beschreibung der markantesten Bilder, welche ich mittelst dieser Methode an der menschlichen Netzhaut erhalten habe. Die nach dem im Vorhergehenden gesagten begreifliche Mannigfaltigkeit der Bilder ist meiner Meinung nach zunächst nur von demonstrativem Interesse, indem sie es ermöglicht, im Schnitte gewisse Elemente hervorzuheben, deren Ansicht sonst nur an Isolationspräparaten gewonnen wird. Aber auch vom theoretischen Standpunkte der Färberei kommt ihr eine, wenn auch negative Bedeutung zu, welche ich jedoch erst nach Beschreibung der Bilder kurz erörtern will.

Ein Bild, welches vielleicht das meiste Interesse beansprucht, stellt Fig. 1 dar; es ist eine kleine Partie aus dem Sinnesepithel einer menschlichen Retina, hinterer Bulbusabschnitt, ausserhalb des Bereiches der Macula.

Beizung mit 1% Chromsäure, 20 Stunden in Essigsäurehämatoxylin, 12 Stunden in der Entfärbungsflüssigkeit; Abspülen in Wasser, Balsameinschluss.

An dem Präparate erscheinen die Zapfen allein, und zwar an vielen Stellen meist mit allen ihren Bestandtheilen überaus distinct hervorgehoben, dunkel, fast schwarz gefärbt, während die Stäbchen und die äussere Körnerschicht, sowie die übrigen, im Bilde nicht dargestellten Theile der Retina eine hellbraune Färbung zeigen.

Die Zapfen lassen färberisch keine Gliederung erkennen, wie wir es an folgenden Präparaten sehen werden, dennoch treten alle ihre Theile deutlich hervor: das Aussenglied, welches immer kürzer erscheint, als das der Stäbchen, das Ellipsoid, das kurze Innenglied, das Zapfenkorn, die schlanke Zapfenfaser und ihre verbreiterte Endplatte.

Zapfenkorn und Innenglied erscheinen hier zu einem dem Ellipsoid ähnlichen Körper verschmolzen, der sich durch eine Einschnürung (Halstheil) gegen das Ellipsoid absetzt, innen in die Zapfenfaser übergeht und beiläufig in seinem äusseren Drittel von

der scharf hervortretenden Limitans externa durchschnitten wird.

Wenn wir diese distincte Färbung der Zapfen mit allen ihren Theilen als die vollkommenste Leistung der Methode bezeichnen, so reihen sich daran Bilder, in denen die Zapfenfaser mit ihrer Fussplatte nicht gefärbt erscheint, die übrigen Theile der Zapfen jedoch wieder tiefdunkel erscheinen, und sich scharf zwischen den hellbraun gefärbten Stäbchen abheben. Diese Schwarzfärbung der Zapfen macht einen eigenthümlichen Eindruck; sie lässt die Gebilde grösser, massiger erscheinen, und man möchte glauben, die Oberfläche derselben wäre mit einer schwarzen Lackschicht gleichmässig überzogen, wie diese Zapfen ja auch meistens keine Gliederung erkennen lassen. Einige zeigen aber eine helle Grenzlinie zwischen Ellipsoid und Aussenglied (Fig. 2*c*) oder Plättchenzerfall der Aussenglieder (Fig. 2*Aa*).

An diesen letzteren glaube ich folgende Beobachtung zu machen.

Die übereinander geschichteten Plättchen sind schwarz gefärbt, scheinen aber noch von einer zarten, hellbraunen Hülle umschlossen zu sein (Fig. 2*Aa*). Eine solche könnte in situ von den anliegenden Fortsätzen der Pigmentzellen, welche die Aussenglieder umfassen, vorgetäuscht werden, das übrige Bild spricht aber dafür, dass sich diese Hülle direct auf das Ellipsoid und das Korn fortsetzt.

Sollte sich diese Beobachtung bestätigen, was aber an Schnitten nicht endgiltig zu entscheiden ist, dann hätte man sich den Zapfeninhalt gleichsam mit einer zarten Scheide umhüllt, vorzustellen.

Dafür spricht auch der Umstand, dass oft an einzelnen Zapfen die Schwarzfärbung gleichmässig bis zum Zapfenkorn reicht, dieses selbst aber nur an seiner unteren (Fig. 2*Bb*) oder ganzen Peripherie von einer schmalen, schwarz gefärbten Zone umfasst wird (Fig. 2*B*). Demnach würde es sich bei dieser Färbung der Zapfen um einen ähnlichen Vorgang handeln, wie bei den Färbungen nach Golgi, bei welchen wir es ja nach den interessanten Mittheilungen von Rossbach und Sehrwald[1] auch mit

[1] Centralblatt f. d. med. Wiss. 26. Jahrg. 1888, S. 467 u. 498.

pericellulären Niederschlägen und nicht mit einer Färbung der Zellen zu thun haben.

Bei fortschreitender Entfärbung entfärbt sich zunächst constant das Innenglied (Fig. 2 *A*), wobei das Zapfenkorn gefärbt bleiben kann, wie ich es an einigen Präparaten sehr schön gesehen habe, oder aber es zeigen sich auch die Zapfenkörner entfärbt, ein Bild, wie es am nächsten Präparate beschrieben werden soll.

Fig. 3 stellt eine Partie des Nervenepithels gegen die Macula zu dar; dasselbe erscheint sehr scharf hervorgehoben, indem die Aussenglieder der Stäbchen und Zapfen und die Ellipsoide dieser letzteren blau gefärbt erscheinen; diese Färbung setzt an der äusseren Grenze des Innengliedes scharf ab, dieses selbst erscheint gelblichbraun gefärbt, wie der grösste Theil der übrigen Retina. Die Ellipsoide der Zapfen stehen so dicht gedrängt, dass sie oft eckig gedrückt aussehen, und zwischen denselben nirgends deutlich ein Stäbchen erkannt werden kann; dass solche aber noch vorhanden sein müssen, lässt sich aus der Menge der Aussenglieder schliessen, welche im Verhältniss zu der leicht abzählbaren Zahl der Zapfenellipsoide eine viel grössere ist.

Es sei mir hier auch gestattet, auf die bekannte Längenzunahme der Elemente in der Macula hinzuweisen, wobei ich bitte, die Fig. 4, welche in derselben Vergrösserung eine von der Macula entferntere Partie darstellt, mit Fig. 3 zu vergleichen.

Während die Stäbchenzapfenschicht aussen von der Macula einen Durchmesser von 25—26 μ (von der Limitans externa bis zur Pigmentschicht) zeigt, steigt er in der Nähe der Macula auf 58—59 μ; die Strecke, auf welche hin eine so bedeutende Längenzunahme, beziehungsweise Längenabnahme stattfindet, ist jedoch nicht so kurz, das heisst sie erfolgt nicht so rasch, wie man im Allgemeinen anzunehmen geneigt ist. Dies wird aus unten mitzutheilenden genauen Messungen ersichtlich werden.

Auch die Verbreiterung der anderen Schichten, besonders der Ganglienzellen- und Zwischenkörnerschicht tritt sehr schön hervor und zeigen sich hier auffallend viele Ganglienzellkerne dunkel gefärbt, was in den peripheren Schichten nicht der Fall ist.

Die Längenzunahme der inneren Zapfenglieder in der Macula tritt auch sehr deutlich zu Tage und wurden Messungen am

Schnitte durch ihre distincte Färbung möglich. So fand ich sie in der Peripherie wenig über 3 μ lang, während ihre Länge in der Macula auf 9 μ stieg.

Die übrigen Schichten der Retina zeigten sich, wie bereits erwähnt, entfärbt, in gelblich-braunem Tone, nur einzelne Zapfenkörner, Körner der inneren Körnerschicht und Ganglienzellkerne, diese besonders in der Macula, wo sie mehrere Schichten übereinander bilden, erscheinen dunkel gefärbt.

Ich bin in der angenehmen Lage, hier auch noch einige Messungsresultate mittheilen zu können, welche Prof. v. Ebner an Schnitten derselben wohlerhaltenen Retina, welche durch die Fovea gegangen waren, erhalten und mir gütigst zur Veröffentlichung überlassen hat. Selbstverständlich besitzen sämmtliche Massangaben nur einen relativen Werth, da sie an Celloidinschnitten eines in Müller'scher Flüssigkeit gehärteten Präparates gewonnen sind; ihre Mittheilung dürfte aber doch Manchem willkommen sein, da das Präparat eben sehr gut conservirt war, Messungen der menschlichen Foveaelemente nicht viele vorliegen, und hier speciell die Längenabnahme der Stäbchenzapfenschicht gegen die Peripherie hin auf bestimmte Distanzen berechnet wurde, was für die Morphologie der Macula von Interesse ist.

Die Messungen der Entfernungen von der Mitte der Fovea wurden mit Reichert's apochromatischem System von 16 *mm* Brennweite angestellt, nachdem der Werth eines Theilstriches des Ocularmikrometers bei eingeschobenem Tubus auf 0·0155 *mm* berechnet worden war. Die Länge der Stäbchen dagegen wurde mit Apochromatsystem 4 *mm* Brennweite (Werth eines Theilstriches 0·0033 *mm*.) bestimmt.

Dabei ergab sich für die Länge der Zapfenstäbchenschicht von der Limitans externa bis zum Ende der Aussenglieder in der Mitte der Fovea 60 μ; in einer Entfernung von 0·99 *mm* war sie auf 30 μ, also auf die Hälfte gesunken. Theilt man die Limitans externa, als Ordinate betrachtet, auf diese Distanz (0·99 *mm*) in drei gleiche Theile, und errichtet man in den Theilungspunkten Abscissen, so würde sich die Höhe derselben, aus der Anfangs- und Endabscisse (60 μ und 30 μ) berechnet, auf 50 und 40 μ stellen, so dass auf eine Strecke von je 0·33 *mm* ein Längenabfall von 10 μ käme. So regelmässig ist die Längenabnahme nun in der

That nicht, wie aus folgender Tabelle ersichtlich; vielmehr nimmt die Länge der Stäbchenzapfen bis auf eine Entfernung von 0·66 *mm* von der Foveamitte wenig ab, um dann rasch auf eine Länge zu sinken, wie wir sie noch 4·62 *mm* von der Fovea finden.

Die Messungen von drei anderen Präparaten lasse ich mit den bezüglichen Distanzen von der Foveamitte in tabellarischer Übersicht folgen.

Präparat	Foveamitte		Peripherie der Macula. Entfernung von der Foveamitte in *mm*.				
			0·33	0·66	0·99	1·32	4·62
1	59	Länge der Stäbchenzapfen in μ	59—56	49—43	29	29—26	29—26
2	62		53	46—43	29		
3	59—62		56	43	29—23		

Kehren wir nun zur Besprechung unserer gefärbten Bilder zurück, so muss ich in Bezug auf Fig. 3 noch erwähnen, dass ich für die hier, wie an den folgenden Präparaten auftretende Blaufärbung, welche an Stelle der oben besprochenen Dunkelfärbung getreten ist, vorderhand keinen Grund anzugeben weiss; überhaupt machen diese theilweise blaugefärbten Zapfen einen ganz anderen Eindruck, sie erscheinen gegliedert, nicht so massig und plump, wie die in Fig. 1 dargestellten, schwarz gefärbten. Merkwürdig ist auch das Vorkommen von Bildern, an denen die Ellipsoide der Zapfen dunkel, die Aussenglieder derselben und der Stäbchen blau gefärbt erscheinen, wie ich es in Fig. 4 darzustellen versuchte.

Ein überraschendes Bild bietet Fig. 5; es erscheinen nur die Aussenglieder der Stäbchen und Zapfen in einem schönen, sattblauen Ton gefärbt. Die Färbung setzt an den Ellipsoiden scharf ab, diese selbst erscheinen nur an wenigen Stellen durch eine dunklere Färbung hervorgehoben, meist aber hellbraun, gelblich, wie die übrigen Schichten der Retina.

Meine besondere Aufmerksamkeit beanspruchte eine Reihe schwarz gefärbter Körnchen unter der Limitans externa. In der Mitte des Schnittes, welche bereits im Gebiete der Macula liegt und stellenweise nur Zapfen zeigt, finden wir wenig nach Aussen von der Limitans externa, beiläufig an der Grenze zwischen Innengliedern und Ellipsoiden zwischen je zwei Zapfen einen schwarzen rundlichen Punkt, der wie ein Korn oder der Durchschnitt einer feinen Faser erscheint.

Diese Punkte liegen so regelmässig, dass sie eine der Limitans externa fast parallele Reihe bilden, nur werden sie gegen den Rand der Macula zu seltener, in dem Masse, als sich immer mehr Stäbchen zwischen die Zapfen einschieben und nimmt der Abstand der Körnchenreihe von der Limitans nach aussen von der Macula hin ab, was mit der geringer werdenden Länge der Innenglieder Hand in Hand geht.

Ich dachte zuerst ein Kunstproduct vor mir zu haben, aber nach der sorgfältigsten Untersuchung dieses und anderer Präparate mit apochromatischer Immersion kann ich diesen Verdacht mit Bestimmtheit ausschliessen, ohne aber über die Natur dieser Körnchen eine bestimmte Angabe machen zu können.

Am ehesten wäre an die Möglichkeit zu denken, dass es sich hier um knopfförmige Enden intraepithelialer Fäden handelt, ähnlich wie sie Dogiel[1] für die Retina der Amphibien beschrieben hat; dass intraepitheliale Fäden zwischen die Sehzellen eindringen und bis jenseits der Limitans externa, gerade zwischen die Stäbchen und Zapfen, diesen dicht anliegend zu verfolgen sind, hat derselbe Forscher für die meisten Wirbelthierclassen (Ganoiden, Amphibien, Reptilien und Vögel) nachgewiesen.

Meine Präparate sind einer ganz frisch in Müller'sche Flüssigkeit gebrachten, ziemlich gut erhaltenen Retina entnommen (Plättchenzerfall der Zapfenaussenglieder ist nicht häufig); da wäre es wohl denkbar, dass der intraepitheliale Faden zu Grunde gegangen und sein Ende allein färberisch nachweisbar geblieben ist. Aber ich kann diese ganze Deutung nur als einen Versuch der Erklärung hinstellen, ohne für sie einen höheren Grad von Wahrscheinlichkeit zu beanspruchen, da mir zu Controlversuchen das frische Material mangelt.

[1] Anatomischer Anzeiger 1888, Nr. 11 und 12, S. 342.

Ausserdem finden wir an diesem Präparate noch die Opticusfaserschichte, soweit sie vorhanden und die innere Molecular-(Neurospongium)-schichte durch dunklere Färbung hervorgehoben.

Als letzte Variante der Färbungsresultate hebe ich endlich hervor, dass auch die Ellipsoide der Zapfen allein gefärbt erscheinen können.

Überblicken wir nun die Ergebnisse dieser eigenthümlichen Färbung, so wird uns zunächst die Mannigfaltigkeit der Bilder kein besonderes Vertrauen zur Methode einflössen. Das Schwankende, Unberechenbare in derselben, macht es vorläufig für den Arbeiter unmöglich, ein beabsichtigtes, bestimmtes Bild zu erhalten.

Vielleicht gelingt es durch eine exacte Regelung der massgebenden Factoren, der Vorbehandlung der Präparate, der nachfolgenden Färbung, sowie der Differenzirung die Zufälligkeiten in der Methode mehr und mehr zu beseitigen, und dieselbe auf die von Griesbach[1] gewünschte Höhe einer diagnostischen Reaction zu erheben. Dann wäre es mittelst derselben vielleicht z. B. möglich, das Vorkommen von Zapfen bei Thieren zu constatiren, wo man sie sonst leicht übersehen kann, wie bei der Katze, Ratte und beim Kaninchen. Wir haben ja gesehen, dass die Differenzirung der Stäbchen- und Zapfenellipsoide eine der beständigsten Leistungen des Färbeverfahrens ist. Im Allgemeinen müssen aber die besprochenen Übelstände ein gerechtes Misstrauen gegen alle anatomisch-histologischen Schlüsse erwecken, welche auf Grund solcher Färbungsergebnisse gezogen werden. Anderseits führt die Methode gerade durch die Mannigfaltigkeit ihrer Leistungen auf eine Menge von Structurdetails und kann ihr ein heuristischer Werth nicht abgesprochen werden, der durch genaue, vergleichende Beobachtung und Controle noch erhöht werden kann.

Auch ein demonstratives Interesse muss der Methode zuerkannt werden; so viel mir bekannt, ist es bis jetzt wenigstens mittelst keiner anderen Methode gelungen, die Zapfen in toto an Schnitten zu färben, ausser durch die modificirte Golgi'sche Methode Ramon y Cajal's,[2] welcher die Fasern der Zapfen

[1] Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie, Bd. V.

[2] Anatomischer Anzeiger 1889, Nr. 4.

und Stäbchen mit ihren Körnern darstellte, wobei letztere gewöhnlich hell oder braun auf schwarzem Grunde erschienen.

Flesch[1] hat die Retina nach einer modificirten Weigert-Methode untersucht, wobei ihm die Darstellung feiner Fasern nicht in der gewünschten Weise gelungen ist, dagegen erhielt er auch ein höchst elegantes Bild der Stäbchenschichte, deren Aussenglieder eine tief dunkelviolette Farbe annahmen.

Das verschiedene Verhalten von Aussen- und Innengliedern, das uns diese Färbung gezeigt, steht auch im Einklang mit den Ergebnissen anderer Methoden.

So wird dasselbe bereits von Braun[2] nachdrücklich betont; er wies nach, dass bei Carminfärbung sich die Innenglieder allein und zwar sehr intensiv färben, während sich die Aussenglieder in scharfer Demarcationslinie absetzen. Umgekehrt färbt die Osmiumsäure die Aussenglieder schwarz, während die Innenglieder ungefärbt bleiben. An diese Beobachtungen wurde die Vermuthung geknüpft, dass es sich um functionell verschiedene Substanzen handelt.

Ich habe bereits früher[3] auf die schwankende und unzuverlässige Wirkung gerade des Hämatoxylins als Färbemittels hingewiesen, und möchte auch vorliegende Zeilen nur als einen Beitrag zur Anwendungsweise desselben in der mikroskopischen Technik angesehen wissen, über welchen Gegenstand Kultschitzky für die nächste Zukunft ausführlichere Mittheilungen in Aussicht gestellt hat.

Figurenerklärung zur Tafel.

Fig. 1. Eine kleine Partie aus dem Sinnesepithel der menschlichen Retina; einzelne Zapfen in toto schwarz gefärbt. *a* Stäbchenzapfenschicht. *b.* Körnerschicht. Vergr. 275.

„ 2. Einzelne Zapfen aus der menschlichen Retina. Vergr. circa 400, *A.* Zwei Zapfen, an denen die Innenglieder entfärbt erscheinen.

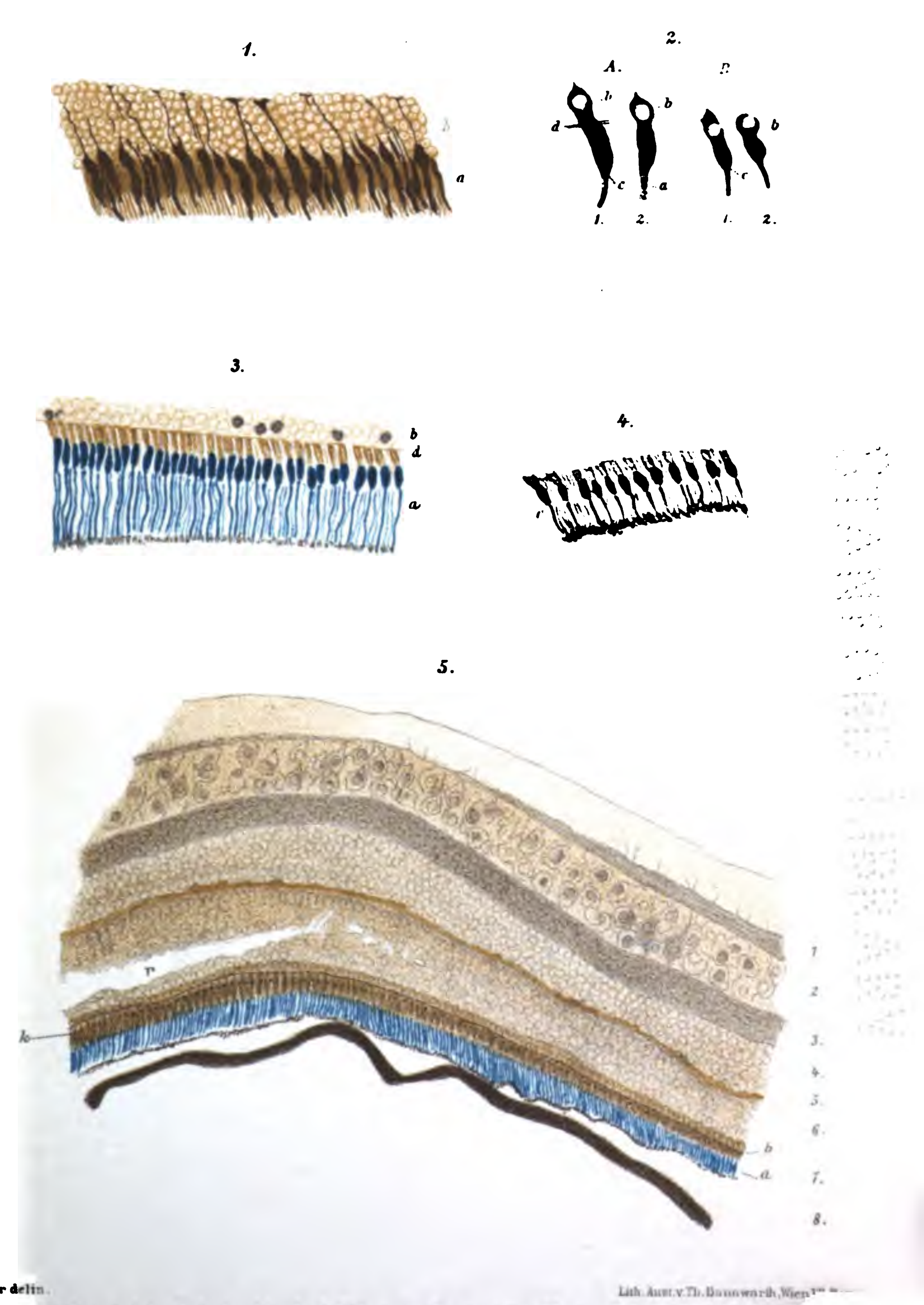
---

[1] L. c.

[2] Diese Berichte, 1860, Bd. 42, S. 15.

[3] Zeitschr. f. wiss. Mikrosk., Bd. V, 1888.

J. Schaffer: Färbung der menschlichen Retina.



Autor delin.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien

aber dunkler, als das Zapfenkorn, um dessen Peripherie ein dunkler gefärbter Mantel sichtbar ist (*b*). Bei 1*c* helle Grenze zwischen Ellipsoid und Aussenglied; 1*d* Membrana limitans.

Das Aussenglied bei 2*a* erscheint in Plättchen zerfallen und diese besitzen noch eine zarte Hülle, welche auf Ellipsoid und Korn übergeht. *B*. Zwei Zapfen, an denen die schwarze Färbung die entfärbten Körner theilweise umfasst (*b*): bei 1*c* helle Grenze zwischen Aussenglied und Ellipsoid.

Fig. 3. Partie von Sehzellen aus der Macula; Zapfen stark verlängert. Aussenglieder und Ellipsoide blau, Innenglieder entfärbt. *b* Körnerschicht. *d* Membrana limitans externa. Vergr. 284.

„ 4. Periphere Partie des Sehepithels aus einem, dem vorigen nächstgelegenen Schnitte, der dieselbe Färbung der Macula zeigte, wie Fig. 3. Zapfenellipsoide schwarz, bei *c* scharf abgesetzt von den blau gefärbten Aussengliedern; Stäbchenaussenglieder ebenfalls blau. Vergr. 284.

„ 5. Retina mit allen Schichten gegen die Macula. *a*. blau gefärbte Stäbchenzapfenaussenglieder. *b*. Limitans externa. *k*. dunkle Körnchenreihe, welche vielleicht als Ausdruck einer intraepithelialen Nervenendigung anzusprechen ist.

Bei *r* ein Riss im Präparat. Vergr. 125.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. III. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.



VI. SITZUNG VOM 6. MÄRZ 1890.

Die Nachricht über das am 24. Februar d. J. in Prag erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Hofrathes Prof. Dr. Victor Leopold Ritter v. Zepharovich wurde in der Gesammtsitzung der kaiserlichen Akademie vom 27. Februar zur Kenntniss genommen und der Theilnahme an diesem Verluste Ausdruck gegeben.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—IX (October—November 1889) des 98. Bandes, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet eine Abhandlung von Otokar Ječek in Prag: „Über die Reihenumkehrung".

Das c. M. Prof. Rich. Maly in Prag übersendet eine Abhandlung von Dr. John J. Abel aus dem medicinisch-chemischen Laboratorium in Bern, betitelt: „Bestimmung des Moleculargewichtes der Cholalsäure, des Cholesterins und des Hydrobilirubins nach der Raoult'schen Methode."

Das c. M. Herr Hofrath Dr. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz, betitelt: „Zur Kenntniss des Ammelins", von A. Smolka und A. Friedreich.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Einige Sätze über die Function $C_n^\nu(x)$."

Herr Prof. Dr. J. Puluj in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über die Temperaturmessungen im Bohrloche zu Sauerbrunn".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Unzulässigkeit der Poisson'schen Theorie des Schiffsmagnetismus und über die Hypothese, welche derselben zu Grunde liegt", von Prof. V. v. Giaxa an der k. k. nautischen Schule in Lussinpiccolo.
2. „Zur Theorie der elektrischen Gasentladungen", von Dr. Friedrich Wächter in Wien.

3. „Über allgemeine Strahlencongruenzen und Normalensysteme“, von Emil Waelsch, Assistent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
4. Über eine algebraische Theorie der Schaaren nicht-adjungirter Berührungscurven, welche zu einer algebraischen Curve gehören“, von Wilhelm Weiss, Assistent an derselben Hochschule.
5. „Beweis einer der harmonischen Punktreihe im Kreise zukommenden Eigenschaft“, von Jacob Zimels in Brody.

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung von Dr. M. Margules in Wien: „Über die Schwingungen periodisch erwärmter Luft“.

Herr Anton Handlirsch in Wien überreicht den fünften Theil seiner „Monographie der mit *Nysson* und *Bembex* verwandten Grabwespen“.

Herr Dr. Max Mandl in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über eine das Jacobi'sche Symbol darstellende Determinante“.

Herr stud. med. Alois Lode, Demonstrator am physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien, übersendet eine von ihm an diesem Institute ausgeführte Arbeit, betitelt: „Beiträge zur Anatomie und Physiologie des Farbenwechsels der Fische“.

Herr Dr. Rudolf Benedikt in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über Schmidt's Verfahren zur Umwandlung von Oxalsäure in feste Fettsäuren“.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Ludwig C. Arbeiten aus der physiologischen Anstalt zu Leipzig. Jahrgang 1888 und 1889. Leipzig, 1889; 8°.

Museo Nacional de Buenos Aires: G. Burmeister, Los Caballos fosiles de la Pampa Argentina. (Suplemento.) — Die fossilen Pferde der Pampasformation. (Nachtrag.) — Text spanisch und deutsch. (Mit Taf. IX—XII.) Buenos Aires, 1889; Fol.

Mikrophotographien einiger für die Lehre von den Tonempfindungen wichtiger Theile des Ohres

von

Dr. **Thomas Albarracin** aus Chile.

Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Lichtdrucktafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1890.)

Die moderne medizinische Wissenschaft verdankt ihre grossen Fortschritte nicht zum kleinsten Theile der objectiven Art des Anschauungsunterrichtes und der literarischen Publicationen. Insbesondere ist es, um mikroskopische Structurverhältnisse der Allgemeinheit zugänglich zu machen, nothwendig, geeignete Reproductionsmethoden anzuwenden. Die bisher aber fast ausschliesslich geübte Art, dies in Form von Zeichnungen zu bewerkstelligen, kann keineswegs als eine ideale angesehen werden. Vor allen Dingen ist sie keine objective, indem dabei weniger das mikroskopische Bild sélbst als die Form, in der es dem jeweiligen Beobachter, resp. Zeichner erscheint (häufig sind dies zwei verschiedene Personen), zur Anschauung gebracht wird. Auch die Umständlichkeit, Schwierigkeit, der Zeitverlust und die Kosten, die damit verbunden, fallen sehr ins Gewicht und haben zur Folge gehabt, dass genaue Zeichnungen seltener veröffentlicht resp. demonstrirt und meist durch schematische Zeichnungen ersetzt werden, die aber natürlich noch viel weniger das leisten, was besonders nothwendig ist, nämlich Objectivität und Exactheit. In der Mikro-Photographie besitzen wir nun aber ein Mittel zur Herstellung objectiver und exacter Reproductionen und dieselbe hat aus diesem Grunde auch bereits vielfach Eingang in

die medizinische Literatur gefunden. Die photographische Camera copirt mit absoluter Treue und Wahrheit die Natur, ihre Benützung ist ohne grosse Mühe zu erlernen und die Herstellung von Photogrammen mikroskopischer Präparate beansprucht weder bedeutende Kosten noch hervorragende Fertigkeit.

Alle diese Umstände machen sich aber besonders geltend bei einem so complicirten, so zarten und leicht verletzlichen Organe wie das innere Ohr es ist, dessen Studium gerade desswegen ungebührlich vernachlässigt wird. Während über den feineren Bau der meisten Organe der Studierende durch eigene Anschauung orientirt wird, und der Arzt sich nöthigenfalls jederzeit ohne grosse Mühe orientiren kann, ist es hier anders.

Die Herstellung mikroskopischer Präparate des Ohres erfordert sehr viel Zeit und grosse Übung. Dies ist der Grund, warum, von schematischen Darstellungen abgesehen, die feinere Topographie und Histologie des Ohres den meisten Ärzten nicht aus eigener Anschauung genauer bekannt ist. Diese unzweifelhafte Lücke des medizinischen Wissens auszufüllen, ist, meiner Ansicht nach, die Mikro-Photographie berufen, und es war daher seit längerer Zeit mein Bestreben, mit den bekannten Hülfsmitteln der photographischen Technik Mikro-Photogramme des Ohres darzustellen, die allen Anforderungen genügen. Ich glaube nun, dass meine Reproductionen wohlgelungen sind und erlaube mir der hohen Akademie als Probe derselben einige Photogramme vorzulegen, die ich nachstehend kurz erläutere.

Vorliegende Mikro-Photographien bilden einen Theil einer Collection, welche ich nach eigenen Präparaten, die ich seinerzeit bei Herrn Professor Trautmann in Berlin gemacht und mit Hilfe eines Zeiss'schen Apparates im hiesigen physikalisch-chemischen Universitätslaboratorium des Herrn Prof. Loschmidt unter Leitung des Herrn Dr. Moser angefertigt habe. Dieselben betreffen sämmtlich das innere Ohr.



Fig. Nr. 1.

Crista acustica der Katze. Auer'sches Licht. Exp.-Zeit 10 Sec. Obj. 16·0 mm. Proj. Ocular Nr. 2.



Fig. Nr. 2.

Corti'sches Organ des Meerschweinchens. Elektrisches Licht. Exp.-Zeit 1 Sec. Obj. 8·0 mm. Proj. Ocular Nr. 2.

Negativ vom Autor. J. Barth, Wien, Fünfl



Fig. Nr. 3.

Macula acustica der Katze. Elektrisches Licht. Exp.-Zeit 1 Sec. Obj. 8·0 mm.
Proj. Ocular Nr. 2.

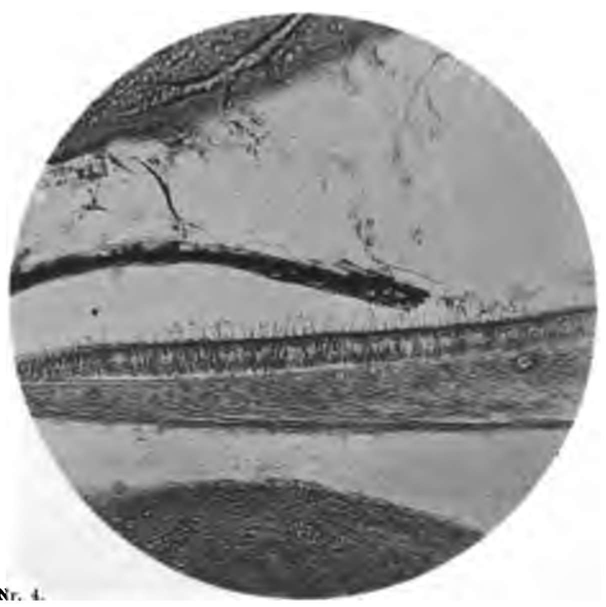


Fig. Nr. 4.

Macula acustica des Meerschweinchens. Elekt. Licht. Exp.-Zeit 1 Sec. Obj. 8·0 mm.
Proj. Ocular Nr. 2.- $1/4$ nach der Photographie vergrössert.

Negativ vom Autor. J. Barth, Wien, Fünfl

Tafelerklärung.

Figur 1 repräsentirt einen Durchschnitt der Crista acustica der Katze, auf deren Oberfläche man die sogenannten Hörhärchen sieht.

Figur 2 ist ein Schnitt durch das Corti'sche Organ eines Meerschweinchens.

Figur 3 ein Schnitt durch eine Macula acustica der Katze; man erkennt darin die Nervenfasern. Dieses Bild ist nach einem mikroskopischen Schnitt von Herrn Dr. Hildebrandt in Berlin angefertigt worden.

Figur 4 stellt eine Macula acustica dar; man sieht ebenfalls die Hörhärchen.

Auf jedem Photogramme ist die Beleuchtungsquelle, Expositionszeit und die verwendeten Objective und Oculare angegeben. Die Platten waren sämmtlich Eosinsilberplatten.

Beiträge zur Anatomie und Physiologie des Farbenwechsels der Fische

von

Alois Lode,

stud. med., Demonstrator am physiologischen Institute.

Aus dem physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien.

Mit 1 Tafel.

Die Thatsache, dass Fischen die Fähigkeit zukommt, ihre Farben zu wechseln, ist schon seit langer Zeit bekannt.

Tschudi[1] nennt beispielsweise die Bachforelle, *Salmo fario*, nachdem er eine Beschreibung ihres Farbenwechsels gegeben, das Chamäleon unter den Fischen; er war es auch, der die Thatsache beschrieb, dass die „schwartzlechten" in dunkeln Wäldern gefangen werden.

Gessner[2] macht auf die Thatsache aufmerksam, dass die Fischer schon seit langer Zeit die Abhängigkeit der Farbe der Lachse von der Farbe des Wassers und der Umgebung kannten: je reiner das Wasser, desto heller die Farbe. Die Forellen des vom Gletscherwasser und aufgespültem Sande beinahe milchfarbenen Weisssees auf dem Bernina sind ohne Ausnahme lichter gefärbt, als die des benachbarten auf torfigem Grunde liegenden Schwarzsees.

Jam. Stark[3] scheint der erste gewesen zu sein, der über diese Erscheinungen Experimente anstellte. Zufällig setzte er Ellritzen, *Leuciscus phoxinus*, um das Wasser des Fischbehälters zu wechseln, für einige Zeit in eine weisse Schüssel und bemerkte,

---

[1] Cit. in Brehm's Thierleben 1879, II. Bd., S. 225.

[2] Ibid.

[3] Jam. Stark: On changes observed in the colour of fishes. Edinb. new Philos. Journ. IX, p. 327. 1830. Cit. in Dr. G. Seidlitz: Beiträge zur Descend. Theorie, S. 34. 1874.

dass sie ihre für gewöhnlich lebhaften Farben verloren und gegen ein helles Grau eintauschten; wenn er sie in dunkle Umgebung brachte, erhielten sie ihre frühere Färbung. Stark wies auch nach, dass dieselben Versuche beim Stichling, *Gasterosteus aculeatus*, bei der Schmerle und beim Flussbarsche mit dem gleichen Erfolge angestellt werden könnten.

Shaw[1] berichtet in seiner Entwicklungsgeschichte der Lachse, dass ihm die Thatsache aufgefallen sei, dass die Thiere, wenn sie an einer Stelle längere Zeit sich ruhig verhielten, immer dieselbe Farbe hätten, dass sie aber, wenn sie an eine andere Stelle schwammen, immer die entsprechende Färbung des Untergrundes annahmen. Shaw nahm nun, um diese Thatsache festzustellen, 2 grosse irdene Becken, von denen das eine innen fast weiss, das andere fast schwarz war. Wenn er dann in jedes ein Fischlein steckte, so nahmen die Thiere nach etwa 4 Minuten eine Farbe an, die derjenigen des Beckens, in welchem sie sich befanden, sehr nahe kam. Shaw war es auch, der zuerst in diesem Phänomene „eines jener merkwürdigen Hilfsmittel" erkannte, welches die Natur zur Beschützung ihrer Geschöpfe anwendet.

Die umfassendsten Versuche stammen von G. Pouchet,[2] der den Zusammenhang zwischen *Nervus opticus* und der Hautfarbe bei Fischen durch ein glückliches Experiment entdeckte, nachdem schon 1858 Lister[3] die gleiche Thatsache an *Rana temporaria* festgestellt hatte. Pouchet konnte bei Steinbutten

[1] Versuche über die Entwickelung und das Wachsthum der Lachsbrut. Fror. Neue Not. Bd. VI, 1838.

[2] Pouchet George: Sur les rapides changements de coloration provoqués expérimentalement chez les poissons. Compt. rend. des séances. 1871. p. 866.

Pouchet G.: Du rôle des nerfs dans le changement de coloration des poissons. Journ. de l'anatomie et physiol. p. Ch. Robin 1872, p. 71.

Pouchet G.: Sur les rapides changements de coloration provoqués expérimentalement chez les Crustacés et sur les colorations bleues des poissons. Ibid., p. 401.

Pouchet G.: Über die Wechselwirkung zwischen der Netzhaut und der Hautfarbe einiger Thiere. Wien. med. Jahrb. I, S. 42, 1874.

[3] Lister Joseph: On the Cutaneous Pigmentary System of the Frog. Philos. Transact. Vol. 148, 1859. Cit. in Dr. G. Seidlitz: Beiträge zur Desc. Theorie. 1876.

durch Exstirpation der Augen, die früher helle Hautfarbe dauernd in eine dunkle verändern, indem hiedurch die Chromatophoren der Cutis in dauernde Expansion versetzt werden. Pouchet verfolgte auch den Weg, auf welchem der Lichtreiz zu den Chromatophoren geleitet wird und fand, dass die Impulse durch den Sympathicus gehen müssten, indem nach Durchschneidung des Rückenmarkes keine Farbenveränderung eintritt, wohl aber, wenn man den Thieren den Sympathicus durchtrennt. Bei dieser Durchschneidung des Sympathicus ist es, wie Pouchet angibt, nicht möglich, eine Verletzung der neben dem Nerven ziehenden grossen Gefässe, Aorta und aufsteigende Cardinalvene, zu vermeiden. Die Thiere überleben die Operation nur kurze Zeit, theils wegen des Blutverlustes, theils weil man, um den Nerv zugänglich zu machen, die langgestreckte Niere durchschneiden muss. Dadurch aber, dass die Zuleitung des Blutes in die hintere Körperhälfte fast gänzlich aufgehoben ist, wird der Versuch nicht ganz einwurfsfrei, indem durch die dadurch entstandene Anämie möglicherweise die Expansion der Chromatophoren bedingt sein kann.

Pouchet gelang es ferner nach Durchschneidung einiger Spinalnerven, sowie des trigeminus bleibende Expansion der Pigmentzellen derjenigen Hautpartie zn erhalten, welche dem betreffenden Nerven entsprach.

Zu meinen Versuchen wurde ich durch die übrigens Pouchet schon bekannte Thatsache angeregt, dass in einem Fischteiche des Herrn Dr. Anton Ehlers in Klosterneuburg bei Wien unter den normal gefärbten Thieren einige dunkle Exemplare umherschwammen, die sich bei näherer Untersuchung als blind (Katarakte der Linse) herausstellten.

Es ist eine durch die Untersuchungen von Brücke,[1] Leydig,[2] Pouchet und in neuerer Zeit von Heinke[3] voll-

---

[1] Brücke: Untersuchungen über den Farbenwechsel des afrik. Chamäleons. Denkschriften der kais. Akademie d. Wissenschaften in Wien, math. naturw. Classe. 1854.

[2] Fr. Leydig: Über die allgemeinen Bedeckungen der Amphibien. Arch. f. mikr. Anat. 1876.

Fr. Leydig: Lehrbuch der Histol. des Menschen und der Thiere. 1857.

[3] Heinke: Bemerkungen über den Farbenwechsel einiger Fische: Schriften des naturwissenschaftlichen Vereines für Schleswig-Holstein. 1875. Beschreibt mit minutiöser Genauigkeit das Farbenspiel und die Thätigkeit

kommen bewiesene Thatsache, dass bei Reptilien, Amphibien und Fischen der Wechsel der Hautfärbung von dem Wechsel des Contractionszustandes der Farbzellen (Chromatophoren) abhängt. Haben also die Zellen ihre Fortsätze ausgestreckt, so erscheint das Thier dunkler, da der Farbstoff auf eine grössere Fläche vertheilt ist; sind dagegen die Farbzellen contrahirt und der Kugelgestalt genähert, so nehmen sie einen geringeren Raum ein, so dass das Gewebe der Umgebung vollständig frei von Farbstoff ist. In Folge dessen erscheint die betreffende Stelle heller. Diese Veränderungen kann man leicht direct mit dem Mikroskope an einer aufgespannten Flosse beobachten. Da aber die spontanen Veränderungen des Contractionszustandes gemeinhin etwas lange auf sich warten lassen, bedient man sich besser der Einwirkung des Inductionsstromes. Man schneidet also z. B. einer mässig grossen Forelle (grosse Exemplare eignen sich wegen der Undurchsichtigkeit der Flossen nicht hiezu) die Brust- oder Bauchflosse ab, breitet sie auf einem Deckglase auf und bringt sie in einer feuchten Kammer auf zwei Stanniolplättchen, die mit der secundären Spirale eines Inductionsapparates in Verbindung stehen und leitet nun den Strom hindurch. Man bemerkt schon nach etwa $^1/_2$ Minute, wie die vorher zierlich verzweigten, sternförmigen Farbzellen allmählig ihre Fortsätze einziehen und zur Kugelgestalt schrumpfen. Hierbei sieht man deutlich, dass das Pigment gegen das Centrum der Zelle wandert; nicht selten bleiben aber Pigmentkörnchen in den Ramificationen zurück, sei es dass sich die Protoplasmafortsätze nicht sämmtlich zusammenziehen, sei es, dass einzelne Körnchen aus der Protoplasmamasse herausgedrängt werden und in den Räumen, wo früher die Fortsätze lagen, zurückbleiben, sei es endlich, dass die Bewegung der Körnchen überhaupt nicht darin besteht, dass sie vom Protoplasma mitgeschleppt, sondern dass sie vielmehr innerhalb des Protoplasma in Folge der Erregung von der Peripherie gegen das Centrum gedrängt werden.

Man kann auch makroskopisch an der Rückenhaut der Forelle die Einwirkung des Inductionsstromes, der am schonend-

---

der verschieden gefärbten Chromatophoren bei *Gobius Ruthensparri*. Cit. in Semper's Existenzbedingungen der Thiere. Leipzig, 1880.

sten mit Lederbausch-Electroden applicirt wird, studiren. Bei Anwendung schwacher Ströme bemerkt man nach etwa $^1/_2$—1 Minute an jenen Stellen, wo die Electroden angesetzt wurden, bald sich der Form der Electroden anschliessende, bald ausgebreitetere helle Flecke, die etwa nach einer halben Stunde der allgemeinen Hautfarbe weichen. Dieser Versuch der localen Reizung der Pigmentzellen gelang auch bei blinden, also dauernd dunkelgefärbten Forellen, so dass die Annahme Pouchet's, dass durch den Mangel des Lichtreizes eine Paralyse der Chromatophoren hervorgerufen würde, nicht ganz zuzutreffen scheint.

Aus einer solchen localen Reizung von Zellen ist es noch nicht gestattet, auf die Beeinflussung dieser Zellen durch Nervenfasern einen Schluss zu ziehen. Man hat aber in dem elektrischen Strome ein sehr gutes Mittel die Nervenbahnen, durch welche der Reiz geleitet wird, zu verfolgen.

Wenn man in das Rückenmark einer Forelle zwei Nadeln, die mit den Electroden leitend verbunden sind, einsticht und den Inductionsstrom einwirken lässt, so bekommt, wenn der Strom stark genug ist, das Thier Tetanus, während es zu gleicher Zeit eine hellgraue Farbe annimmt. Man kann dieses allgemeine Abblassen noch leichter beobachten, wenn man vorher an einer Stelle die Hautnerven subcutan durchschnitten hat, wodurch die Chromatophoren vom Einflusse des Stromes ausgeschlossen werden und auf diese Weise im Zustande der Ruhe, also in Expansion verharren. Sistirt man den Strom, so kehrt nach einigen Minuten die frühere Hautfarbe zurück. Man kann also, wenn das Thier nicht zugrunde geht, dieses Abblassen und Dunkelwerden einigemale wiederholen. Es kann nun der Reiz auf zwei Wegen zu den Pigmentzellen gelangt sein, entweder durch das Rückenmark durch Vermittlung der Spinalnerven, oder durch den Sympathicus, der durch seine zahlreichen Anastomosen mit den Spinalfasern bei Rückenmarksreizung ebenfalls in den Stromkreis hineinbezogen wird. Um dies zu ermitteln, machte ich folgendes Experiment:

Es wurden einer Forelle in der oben beschriebenen Weise Nadelelectroden über der Kiemenspalte in einer Entfernung von 2—3 *cm* in das Rückenmark gesenkt. Um das Thier einestheils länger am Leben zu erhalten, und anderntheils im Trockenen

reinlicher zu operiren, wurde die künstliche Respiration eingeleitet, indem mittelst eines Kautschukschlauches, der mit einem hochgestellten Wassergefässe in Verbindung stand und im Maule der Forelle durch eine Nadel fixirt war, constant frisches sauerstoffreiches Wasser über die Kiemen geleitet wurde. Wurde nun der Strom eines Du Bois'schen Inductoriums durch die Medulla spinalis geleitet, trat wie bereits geschildert neben dem Tetanus ein totales Abblassen der Hautfarbe ein. Nun wurde das Rückenmark vor der Fettflosse mittelst eines spitzen Scalpells durchtrennt und die Wechselströme abermals durchgeleitet. Man kann sich von der Einwirkung des Stromes leicht Gewissheit verschaffen, ob das Rückenmark auch wirklich vollkommen durchtrennt ist, wenn man für einige Zeit die künstliche Respiration unterbricht und das Thier auf diese Weise der Erstickungsgefahr aussetzt. Es wird, wenn der Schnitt gelungen ist, mit den vor der Durchschneidungsstelle befindlichen Thorax- und Flossenmuskeln Bewegungen und Contractionen intendiren, die Schwanzflosse hingegen ist gelähmt und bleibt unbeweglich liegen.

Die Wirkung des elektrischen Stromes ist nun einerseits ein Tetanus, der sich nur bis zur Durchschneidungsstelle erstreckt, andererseits eine Contraction des Chromatophoren, welche aber die ganze Hautfläche bis zum distalen Ende des Thieres betrifft. Auf diese Weise ist das Rückenmark als Leitungsbahn für den Reiz ausgeschlossen und es bleibt nur noch der Weg durch den Sympathicus übrig. Man lässt das Thier sich erholen und die normale Hautfarbe zurückkehren und durchtrennt dann mit Scheere oder Messer den unter den Wirbelkörpern dorsal von der Niere verlaufenden Sympathicus. Da man zugleich Aorta und Vena cardinalis durchschnitten hat, tritt starke Blutung auf, die uns den Erfolg des Schnittes beweist. Nun reizt man abermals. Es tritt wie vorher Tetanus bis zur Durchschneidungsstelle ein. Aber auch die Contraction der Chromatophoren erstreckt sich nicht mehr über die gesammte Hautoberfläche, sondern ist abgegrenzt durch eine Linie, die von der Schnittstelle schräg ventral und nach hinten zieht.

Der Einwand des Blutverlustes lässt sich bei diesem Experimente wohl kaum machen, indem die Anaemie einerseits in einer halben Minute noch nicht auf die Chromatophoren wirken

kann, während anderseits der deutliche Contour der Abgrenzungslinie zwischen contrahirten und nicht contrahirten Pigmentzellen keine Erklärung zuliesse. Um aber vollkommen sicher zu gehen, wiederholte ich das Experiment an einer Forelle, der nach dem Rückenmarksschnitte das Herz exstirpirt wurde. Auch hier trat erst nach Durchschneidung des Sympathicus die Färbungsdifferenz der vor und hinter der Durchschneidungsstelle gelegenen Partie ein.

Ein Umstand scheint mir der Beachtung werth. Wenn man den Sympathicus durchtrennt hat, kann man deutlich bemerken, dass der hintere Körpertheil rascher als der vordere nachdunkelt; es kann dies nur so erklärt werden, dass man einen durch Lichtwirkung hervorgerufenen, constant von der Retina durch den Sympathicus zu den Zellen gehenden Strom annimmt, der die Chromatophoren im contrahirten, also im Reizzustande erhält. Wenn man die Nadelelectroden in das Rückenmark des isolirten Schwanztheiles einsenkt und abermals reizt, so erhält man ein zwar deutliches, aber nicht so intensives Abblasssen der hinteren Hautoberfläche.

Den ganzen Versuch konnte ich mit völlig übereinstimmendem Resultate ausser an *Salmo fario* noch an *Anguillula fluviatalis* anstellen.

Über die Beeinflussung des Contractionszustandes der Farbstoffträger vom Nervensysteme gibt uns auch die Vergiftung der Versuchsthiere mit Curare einen Aufschluss. Es ist durch die Untersuchungen von Kölliker,[1] Bernard[2] der lähmende Einfluss des Pfeilgiftes auf die Nervenendplatten der quergestreiften Muskeln festgestellt worden. Bernard hat auch bei grossen Gaben von Curare starke Speichel- und Harnsecretion, sogenannte paralytische Secretion als Folge der Beeinflussung secretorischer Fasern erkannt. Bidder[3] wies Lähmung der vasomotorischen Nervenendigungen in den Gefässen nach, während Kölliker zeigte, dass ebenfalls nach grossen Dosen bei Reizung des Sympathicus keine Pupillenerweiterung aufträte. Eine Beeinflussung

---

[1] Archiv für pathol. Anatom. v. Virchow. Bd. X, S. 3. 1856.

[2] Comtpes rendus. XLIII.

[3] Archiv für Anatomie und Physiol. 1865, S. 337.

der Hautfarbe der Fische ist meines Wissens noch niemals beschrieben worden.

Wenn man einer Forelle subcutan mit einer Pravaz'schen Spritze etwa 3—4 *cm*³ einer Curarelösung (Curare mit gleichen Theilen aqua destillata und Glycerin) injicirt, so tritt mit den Lähmungserscheinungen von Seiten der willkürlichen Muskulatur auch eine deutlich wahrnehmbare dunklere Hautfärbung auf, die sich insbesondere an der Bauchseite, wo die Forelle bei normaler Färbung vollkommen hell erscheint, durch das Auftreten zahlreicher schwarzer Pünktchen und Stippchen manifestirt.

Schöner kann man das Dunkelwerden erkennen, wenn man nicht das ganze Thier der Curarewirkung aussetzt.

Man schlitzt etwa in der Leibesmitte durch einen Längsschnitt die Bauchwand, drängt Darm und Niere zur Seite und comprimirt mittelst eines Hollundermarkstückes, das durch eine Massenligatur an die Wirbelkörper gepresst wird, die grossen Gefässe und verhindert auf diese Weise die Communication des Blutes der vorderen und hinteren Körperhälfte. Sodann injicirt man subcutan die Curarelösung in die vordere Leibeshälfte, woselbst man nach etwa 10 Minuten eine dunkle, durch die Massenligatur scharf nach hinten abgegrenzte Färbung auftreten sieht.

Dieses Phänomen gestattet den Schluss, dass durch das Pfeilgift, ähnlich wie die Nervenendplatten im willkürlichen Muskel, auch die Nervenendigungen in den Pigmentzellen gelähmt werden, und dass dann durch diese Lähmung die Beherrschung des Contractionszustandes vom Nervensysteme, respective von dem früher angenommenen Reizstrom, der constant von der Netzhaut zu den Chromatophoren geht, aufgehoben wird. Es tritt also durch die Curarevergiftung derselbe Expansionszustand der Farbzellen ein, wie nach subcutaner Durchschneidung der zur Haut ziehenden Hautnerven. Dass die Chromatophoren wirklich vollständig dem Einflusse des Nervensystemes entzogen sind, kann man mit Hilfe des Inductionsstromes leicht zeigen.

Man senkt wieder die Nadelelectroden in das Rückenmark der curarisirten Forelle oder der curarisirten Fischhälfte und reizt mit dem Inductionsstrome. Wenn man auch kräftige Ströme anwendet, die heftigen localen Muskeltetanus auslösen, so bleibt

die Hautfarbe doch vollkommen unverändert. Nur an den Einstichstellen der Nadelelectroden bemerkt man helle, der localen Zellreizung entsprechende Stellen. Dass diese Contraction nichts mit dem Nervensysteme zu thun hat, kann man leicht darthun, wenn man ein Stück der durch Curare vergifteten Haut durch Auflegen von Electroden der localen Stromwirkung aussetzt. Auch hier tritt Contraction der Chromatophoren und Aufhellung um die Electroden ein, welche gewöhnlich, wenn das Gewebe noch nicht abgestorben ist, nach einigen Minuten verschwindet.

Aus dem bisher Gesagten lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Der Contractionszustand der Chromatophoren kann vom Nervensysteme beeinflusst werden.

2. Der Contractionszustand der Chromatophoren kann auch bei ausser Function gesetztem Nervensystem durch locale Reize (z. B. electrischen Reize — nach Siebold[1] ferner durch Druck) beeinflusst werden.

3. Die Chromatophoren sind im Ruhezustande expandirt, mit zahlreichen Fortsätzen versehen, im Zustande des Reizes sind sie dagegen contrahirt.

Die Chromatophoren der Fische und des Chamäleons gleichen sich also darin, dass sie beide im Zustande des Reizes contrahirt sind, während die der Cephalopoden durch den Reiz expandirt oder richtiger auseinander gezerrt werden. Ein grosser Unterschied existirt aber zwischen dem Chamäleon und den Fischen, indem beim Chamäleon die Dunkelheit das Thier hell macht, also als Reiz wirkt, während es durch die Bestrahlung dunkel wird. Diese Einwirkung findet noch so local statt, dass man auf einem in die Sonne gesetzten Chamäleon durch einen beschattenden Stanniolgürtel einen hellen Streifen hervorbringen kann.[2] Bei den Fischen hingegen wirkt das Licht nur, insoferne es die Augen trifft, von diesen aus reflectorisch reizend. Local habe ich keine Einwirkung auf die Chromatophoren bemerkt.

---

[1] C. Th. Siebold v.: Die Süsswasserfische von Mitteleuropa. 1863. S. 14—19.

[2] Brücke: Über den Farbenwechsel des afrikanischen Chamäleon (wie oben).

Die hier aufgestellten Schlussfolgerungen sind aus Beobachtungen gezogen, die sich auf die dunklen Pigmente von *Salmo fario, Perca fluviatilis* und *Umbra Krameri* erstreckten.

Die rothen auf dem ganzen Körper der Forelle vertheilten Tupfen scheinen von Pigmentzellen gebildet zu werden, die physiologisch und histologisch ein vollständig verschiedenes Verhalten gewähren. Weder bei Reiz von Seiten des Nervensystems, noch bei localer Einwirkung des Inductionsstromes kann man makroskopisch die Intensität der rothen Farbe modificiren. Wenn man mit dem Gefriermikrotom hergestellte Schnitte oder Rückenflossen mit eingelagerten Tupfen mikroskopisch untersucht, bemerkt man eine grosse Anzahl kleiner gelbroth gefärbter Zellen mit spärlichen Fortsätzen. Auf elektrischen Reiz contrahiren sie sich erst nach langer Einwirkung starker Ströme, wobei häufig früher einheitlich erscheinende Farbzellen in unregelmässig gestaltete Zellkörper zu zerfallen scheinen. Man wird kaum irre gehen, wenn man diese rothen Tupfen in die Reihe der starren Pigmentirungen Siebold's[1] rechnet. Es scheinen wenig bewegliche Zellen, möglicherweise Bindegewebskörperchen zu sein, die mit gelbrothen Fetttröpfchen reichlich infiltrirt, aber wie es scheint dem Einflusse des Nervensystemes entzogen sind.

Obwohl physiologisch durch die erwähnten Experimente von Stark, Shaw, Pouchet der Zusammenhang zwischen Nervenfasern und dunklen Pigmentzellen kaum mehr zweifelhaft sein konnte, so ist doch, soweit ich die Literatur kenne, noch niemals der anatomische Nachweis dieses Zusammenhanges für die Fischhaut erbracht worden.

Leydig[2] erwähnt diese Nervenverbindung bei Schlangen: „Noch glaube ich auch hier beobachtet zu haben, dass ein Theil der Endausläufer (der Nerven) sich mit den Chromatophoren verbindet; die Nervensubstanz geht unmittelbar in das contractile Protoplasma über . . . Bei den Lacerten[3] sah Leydig ebenfalls,

---

[1] Siebold: Süsswasserfische. 1863.

[2] Leydig: Über die allgemeinen Bedeckungen der Amphibien Arch. f. mikr. Anat. 1873.

[3] Leydig: Die in Deutschland lebenden Arten der Saurier. Tübingen. 1872.

dass Nervensubstanz und Chromatophoren schliesslich in eins zusammenfliessen können."

Ehrmann[1] untersuchte bei *Rana esculenta* diese Nervenverbindung mit der Goldmethode. Er beschreibt Nerven, die „in das Protoplasma" der Pigmentzellen übergehen. „Diese Pigmentzellen gehen nach unten in einen breiten Fortsatz aus, der meist ohne scharfe Grenze in die breite marklose Nervenfaser übergeht."

Leydig[2] beschreibt in der Fischhaut Nervenfasern die, 4—6 an Zahl, in die Papillen eintreten, um dort in einer gewissen Entfernung vom Ende der Papille ihre doppelten Contouren zu verlieren; über ihr weiteres Schicksal gibt Leydig nichts an.

In neuerer Zeit hat Ernst Schöler[3] diese Untersuchung wieder aufgenommen und sowohl an der Dotterhaut von Fischembryonen, als auch an ausgespannten Flossen die Anwesenheit von Nervenfasern festgestellt. Über die Endigungsweise der Nerven, die er mit der Goldmethode dargestellt hat, schreibt er: „Fast stets konnte ich dann erkennen, wie die feinen Fäserchen in Verbindung treten mit eigenartig gestalteten zwischen und unter dem Epithel gelegenen Zellen." . . . „In ihrem Aussehen erinnern sie am meisten an amöboide Zellen, welche Pseudopodien ausstrecken und wieder einziehen. Fast stets zeigen die Zellen, welche mit den Langerhans'schen Zellen grosse Ähnlichkeit haben, feine Fortsätze." Ob jede dieser Zellen mit einer Nervenfasern in Verbindung tritt, kann Herr Schöler nicht angeben. Verbindungen mit Pigmentzellen hat er nie gesehen.

Für meine Untersuchungen, die ich an *Umbra Krameri*, *Perca fluviatilis* und *Salmo fario* angestellt habe, fand ich in der ausgespannten Flosse das geeignetste Object, da sich durch die mit Schuppen bedeckte Fischhaut nach der Goldbehandlung nur schwer entsprechend dünne Schnittchen führen lassen. Durch feines Zerzupfen von Hautstückchen, deren Kittsubstanz durch Anwendung starker Ameisensäurelösung nach der Goldchloridbehandlung genügend gelockert ist, kann man häufig genug z. B.

---

[1] Ehrmann: Über Nervenendigungen in den Pigmentzellen der Froschhaut. Stzber. d. k. Akad. in Wien. 1881. Juni.

[2] Leidig: Zeitschrift f. wissenschaftl. Zoologie. 1851.

[3] Ernst Schöler: Beitrag zur Kenntniss der Nerven in der Epidermis der Fische. Inaug. Diss. Bonn. 1885.

bei *Perca fluviatilis* Pigmentzellen bemerken, die mit deutlichen Nervenfasern in Verbindung stehen. Über den früheren Verlauf dieser Fasern erfährt man aber auf diese Weise nichts. Ehe ich auf die Beschreibung der Nervenverbindungen eingehe, möchte ich einige orientirende Bemerkungen über die Histologie der Flosse und über die Präparationsmethoden, die mich zum Ziele führten, voranschicken.

An der ausgespannten Rückenflosse z. B. von *Umbra Krameri* bemerkt man makroscopisch 15 Flossenstrahlenbündel, von denen jedes einzelne mit Hilfe des Mikroskops seine Zusammensetzung aus vielen divergirend verlaufenden Flossenstrahlen erkennen lässt. Zwischen den Flossenstrahlenbündeln lässt sich eine der Schwimmhaut des Frosches ähnliche Membran auspannen, deren bindegewebige Grundlage von einem Plattenepithel bedeckt ist.

Die Flossenstrahlenbündel leiten die grossen Gefässe und Nerven gegen das distale Ende der Flosse und tragen reichlich Pigmentzellen. Im Unterschiede zu den Brust- und Bauchflossen derselben Species findet man aber auch in der Rücken- und Schwanzflosse in der ausgespannten Schwimmhaut einzelne Pigmentzellen, die sich wegen der Durchsichtigkeit der Membran am geeignetsten für die Untersuchung der Nervenverbindung erwiesen. Diese Zellen liegen nicht frei und unregelmässig, sondern dicht an Capillargefässen, die von den grösseren Stämmchen in den Flossenstrahlenbündeln abzweigend, durch Anastomosis mutua verbunden ein zierliches Netz in der Schwimmhaut darstellen.

Die Nerven darzustellen bediente ich mich folgender Methode. Das eben getödtete Fischchen wird für einen Tag in feuchter Athmosphäre, etwa in einem luftdicht verschlossenen Exsicatorglase aufbewahrt. Sodann legt man die aufgespannte Flosse für 5—6 Stunden in eine Lösung von 2 Theilen destillirtem Wasser und einem Theile Acidum aceticum glaciale. Nach sorgfältigem Ausspülen mit destillirtem Wasser kommen sie sodann in eine $^{1}/_{10}$ % Goldchloridlösung, wo ich sie so lange liess, bis sie dunkelbraun geworden waren, was nach 12—24 Stunden eintrat. Nachher wurde erst reducirt und zwar, da sich die gewöhnliche Prichard'sche Lösung als zu wenig reductionskräftig erwies, mit einem Gemisch von 100 Theilen Wasser, 5 Theilen Ameisen-

säure und 5 Theilen Amylalkohol. Angesehen und aufbewahrt wurden die Präparate in Glycerin, dem eine Spur Ameisensäure zugesetzt war.

Die zarten marklosen Nerven durchziehen bald frei, bald durch Anastomosen mit einander verbunden in grosser Anzahl die Flosse. Oft schliessen sie sich Capillargefässen für kurze Strecken an und da konnte ich dann relativ oft ihre Verbindung mit den Zellen beobachten. Der Übergang der Nervensubstanz in die Chromatophoren ist ein allmäliger; scharfe Ränder als Grenze zwischen Nerv und Pigmentzelle waren niemals zu sehen. Man bemerkt sogar häufig den obersten Theil der Nerven auch noch pigmentirt, was für den allmäligen Übergang der contractilen Zellsubstanz in die nervöse Faser deutlich Zeugniss gibt. Häufig, besonders an den Vereinigungsstellen zweier Stämmchen, sind in dem Verlaufe der dunkelgrau bis blauviolett tingirten gracilen Fasern Anschwellungen, sogenannte Nervenkerne vorhanden. Die meisten Nervenfasern endigen „frei“, d. h. ihre Contour wird immer undeutlicher und verschwindet dann vollständig. Verbindungen mit Bindegewebskörperchen, die von Lavdowsky[1] im Froschlarvenschwanze, ferner von Calberta[2] und in neuerer Zeit von E. F. Hoffmann[3] (im Mesenterium des Frosches) beschrieben worden sind, konnte ich ebenfalls sehen.

Die Details der Nervenverbindung mit Chromatophoren will ich mir an den beigelegten Bildern zu erklären erlauben.

Figur 1 stellt ein aus zwei Ästchen gebildetes Capillargefäss mit zahlreichen Capillarkernen dar, das zur rechten Seite von einer Nervenfaser begleitet wird. Nahe der Vereinigungsstelle der Capillarzweigchen ist die Faser zu einem Nervenkerne angeschwollen; von da an zieht sie in fast gerader Richtung zur Pigmentzelle, mit deren unteren Protoplasmafortsatze sie deutlich verschmilzt. Der scharfe Contour der Faser setzt sich auf das untere Segment der Zelle fort, so dass eine Abgrenzung der

---

[1] Lavdowsky: Einige Bemerkungen, die Beobachtungen von Dr. Klein und Burdon-Sanderson betreffend. Med. Centralbl. 1872.

[2] Calberla: Entwickelung der quergestreiften Muskeln und Nerven der Amphibien und Reptilien. Arch. f. mikr. Anat. Bd. XI.

[3] E. F. Hoffmann: Über den Zusammenhang der Nerven mit Bindegewebskörperchen. Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch in Wien. 1887.



Autor delin.

Lith Anst v Th. Bannwarth

beiden Gebilde nicht anzugeben ist. Oberhalb der Zelle bemerkt man sowohl in Figur 1 als in Figur 2 eine Faser ziehen, die mit den Pigmentzellen nicht mehr in einer Ebene steht. Aus der Häufigkeit dieses Verhaltens kann man mit hoher Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen, dass die zur Zelle ziehende Nervenfaser nur mit einem Theile des Protoplasma der Chromatophoren sich verbindet, im übrigen aber unter der Zelle hinwegzieht und erst auf der andern Seite derselben wieder sichtbar wird. Leider war ein Weiterverfolgen dieser Fasern nicht möglich. Es ist mir wahrscheinlich, dass ein und dieselbe Nervenfaser mehrere Zellen innervirt, wodurch obiges Verhalten völlig erklärt wäre.

Figur 3 stellt zwei Pigmentzellen aus der Brustflosse der Bachforelle dar. Auch hier geht contractiles Zellprotoplasma und Nervenfaser unvermittelt in einander über. Ob eine Verbindung der Faser mit der unteren Pigmentzelle vorhanden ist, konnte ich nicht bestimmt entscheiden, da ein Flossenstrahl gerade über diese Stelle hinwegzog.

Figur 4 ist nach einem Zupfpräparate von der Rückenhaut eines kleinen Flussbarsches gefertigt. Die für die Species *Perca fluviatilis* charakteristisch grosse, vielverzweigte Pigmentzelle geht auch hier ohne deutliche Grenze in die Nervenfaser ein.

Erklärung der Abbildungen.

Fig. 1. Pigmentzelle mit Nervenfaser von *Umbra Krameri*. Ocul. III, Obj. VIII. (Hartnak.)

Fig. 2. Pigmentzelle mit Nervenfaser von *Umbra Krameri*. Ocul. III, Obj. VIII (Hartnak.)

Fig. 3. Pigmentzellen mit einer Nervenfaser aus der Flosse von *Salmo fario*. Ocul. III, Obj. XI. Imersion. (Hartnak.)

Fig. 4. Pigmentzelle aus der zerzupften Rückenhaut von *Perca fluviatilis*. Ocul. III, Obj. VIII. (Hartnak.)

VII. SITZUNG VOM 13. MÄRZ 1890.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft VIII—X (October—December 1889) des 98. Bandes, Abtheilung I der Sitzungsberichte, ferner das Heft I (Jänner 1890) des 11. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Die fürstl. Liechtenstein'sche Hofkanzlei in Wien macht mit Zuschrift vom 3. März l. J. die Mittheilung, dass Seine Durchlaucht der regierende Fürst Johann von und zu Liechtenstein, Ehrenmitglied der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, zur Förderung der wissenschaftlichen Durchforschung Kleinasiens für die nächsten sechs Jahre von diesem Jahre angefangen einen Beitrag von jährlich fünftausend Gulden ö. W. zu widmen und der kaiserlichen Akademie zur Verfügung zu stellen beabsichtigt, wobei Seine Durchlaucht dem besonderen Wunsche Ausdruck gibt, dass diese Widmung den österreichischerseits bereits mit glücklichem Erfolge begonnenen archäologischen Forschungen in Kleinasien zugewendet werden möge.

Das c. M. Herr Hofrath A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien: „Zur Analyse der Harze und Balsame", von Max Bamberger.

Herr Dr. Josef Schaffer, Privatdocent und Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht

eine Abhandlung: „Über das Verhalten fossiler Zähne im polarisirten Lichte.“

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Voyage of H. M. S. Challenger 1873—1876. Reports on the results. Published by Order of Her Majesty's Gouvernment. Physics and Chemistry. Vol. II. — Zoology. Vol. XXXII. London, 1889; 4°.

Verhalten fossiler Zähne im polarisirten Lichte

von

Dr. **Josef Schaffer,**

Privatdocent und Assistent an der histologischen Lehrkanzel der k. k. Universität in Wien.

Wie für fossile Knochen, gibt Valentin[1] auch für fossile Zähne an, dass die Fähigkeit ihrer Doppelbrechung im Vergleich zu recenten nicht die geringste Veränderung erlitten habe, und zwar stützte er diese Behauptung auf die Untersuchung von Zähnen eines *Madriosaurus*[2] und eines fossilen Rhinoceros,[3] von dem er an der angeführten Stelle sagt, dass das Dentin und der Schmelz desselben sich wie die gleichen Massen eines Säugethieres der Jetztwelt verhalten.

Ich habe für fossile Knochen den Nachweis erbracht,[4] dass sie sich in Bezug auf ihre Doppelbrechung im Allgemeinen umgekehrt verhalten wie recente, und dass Valentin's Behauptung nur für Knochen der jüngsten geologischen Epoche Geltung besitzt, keinesfalls aber für das von ihm untersuchte Aceratherium, welches den tertiären Formationen angehört. Für fossile Zähne zweifelte ich die Richtigkeit von Valentin's Ausspruch an, wegen des analogen Verhaltens des Zahnbein- und Knochengewebes, ohne Untersuchungen darüber mitzutheilen.

Ich erlaube mir nun hier kurz meine Erfahrungen über das Verhalten fossiler Zähne im polarisirten Lichte mitzutheilen, ohne

---

[1] Vgl. Aeby, welcher sich in seinen Untersuchungen über das histologische Verhalten fossilen Knochen- und Zahngewebes (Arch. f. mikr. Anat., Bd. XV, 1878) auf Valentin's Urtheil beruft.

[2] Aeby, l. c.

[3] Valentin, Untersuchungen der Pflanzen- und Thiergewebe im polarisirten Licht. Leipzig, 1861, S. 264.

[4] Diese Berichte, 98. Bd., 1889.

auf die Structur derselben näher einzugehen und hoffe den Nachweis zu erbringen, dass es sich hier um vollständig analoge Erscheinungen, wie bei den fossilen Knochen handelt.

Der fibrilläre Bau der Grundsubstanz des Zahnbeines, welcher, wie beim Knochen die positive Doppelbrechung desselben bedingt, wurde zuerst von v. Ebner[1] nachgewiesen, während bis dahin die Zwischensubstanz zwischen den Dentinröhrchen gewöhnlich für homogen gehalten wurde. Diese Entdeckung scheint jedoch wenig Anklang gefunden zu haben, und die alte Vorstellung besitzt auch jetzt noch viele Anhänger, wohl weil die Verhältnisse, besonders an menschlichen Zähnen, noch viel minutiöser und verwickelter sind, als beim Knochen.

Ich war daher bemüht, ein Object zu finden, an dem einerseits die Fibrillen der Zahnbeingrundsubstanz leicht nachzuweisen wären, und das anderseits einen directen Vergleich seiner optischen Eigenschaften mit einem ähnlichen fossilen Vorkommen zuliesse.

Diese Bedingungen fand ich am Stosszahn des Elefanten gegeben; hier gelingt es in der That sehr leicht, die Fibrillen, oder besser Fibrillenbündel, zur Ansicht zu bringen, und hat man erst am recenten Zahn die für die Polarisationserscheinungen wichtige Verlaufsart derselben erkannt, ist es auch leicht, damit den ähnlich gebauten Stosszahn des fossilen *Elephas primigenius* zu vergleichen.

Fertigt man sich einen radialen Längsschliff durch den Stosszahn des Elefanten an, so sieht man die Dentinröhrchen im Allgemeinen senkrecht zur Längsachse vom Centrum zur Oberfläche ziehen, mit jenem eigenthümlichen regelmässigen Wellenverlauf, den Kollmann[2] genauer beschrieben und für den Grund der am Querschliff auftretenden charakteristischen Guillochirung bezeichnet hat.

Ohne die Frage näher zu erörtern, ob die Darstellung Kollmann's die verwickelte Erscheinung der Guillochirung hinlänglich erklärt, erwähne ich nur, dass die parallele Längsstreifung am Längsschliff, in der die einzelnen Streifen oft unter spitzen Winkeln in einander übergehen, im auf-

---

[1] Diese Berichte, 72. Bd., 1875, S. 75.

[2] Über die Structur der Elefantenzähne. Sitzber. d. Münchener Akad. (phys.-math. Cl.), 1871.

fallenden Lichte nur sichtbar wird, wenn die Blickrichtung mit der Längsaxe des Schliffes, das ist mit der Fibrillenrichtung zusammenfällt. Bei einer Drehung um 90°, das heisst, wenn das Licht senkrecht zur Fibrillenrichtung einfällt, verschwinden die Streifen, der ganze Schliff erscheint aber heller als in der früheren Stellung, eine Erscheinung, die an allen parallelfaserigen Structuren beobachtet werden kann.

Die Frage, inwieweit und mit welchem Guillochestreifen die Streifen des Längsschliffes zusammenhängen, lässt auch Kollmann unberührt. Entschieden für irrthümlich halte ich die Anschauung Kollmann's, dass auch die von ihm als concentrische Linien bezeichneten feinen Streifen des Elfenbeines auf Wellenbiegungen oder Knickungen der Zahnbeinröhrchen zurückzuführen seien, ebenso wie die damit zusammenhängende Behauptung, dass sich im Stosszahn, zum Unterschied vom Backenzahn, keine Interglobularräume vorfänden.[1]

Es ist mir nicht gelungen, die kleinen Knickungen, welche die zahlreichen concentrischen Linien bedingen sollen, wahrzunehmen, wie sie ja nach Kollmann's eigener Bemerkung auch Owen entgangen sind; und diese müssten doch am radialen Längsschliff wahrzunehmen sein, wenn sie wirklich in einer so typischen Weise vorhanden wären, um die leicht zu beobachtenden, concentrischen Contourlinien zu erzeugen. Einen weiteren Einwand gegen die Auffassung Kollmann's bildet der Umstand, dass sich diese concentrischen Linien bei Drehung des Schliffes um eine vertikale Achse nicht im Geringsten ändern, was doch der Fall sein müsste, wenn sie durch eine Reflexionserscheinung an gekrümmten Körnchen zu Stande kämen. Auch ist es nicht gleichgiltig, ob man sie bei auffallendem oder durchfallendem Lichte betrachtet, wie Kollmann meint,[2] da man in beiden Fällen nicht das gleiche Bild sieht; die im durchfallenden Lichte dunklen Streifen erscheinen im auffallenden Lichte hell, ein Fingerzeig, dass es sich hier um den Reflex lufthaltiger Räume handeln könnte.

Untersucht man die concentrischen Linien, die wir in Übereinstimmung mit dem Vorkommen an anderen Zähnen als Contourlinien bezeichnen müssen, am Querschliffe mit Immersionssystem (Apochromat 2 *mm* Brennweite von Reichert), so erweist sich in ihnen das Gefüge des Zahnbeines gleichsam lockerer; das typisch granuläre Ansehen wird durch kleine Räume unterbrochen, welche meist die Form von sphärischen Dreiecken mit verschieden langen Seiten besitzen. Die Dentinröhrchen gehen ohne merkbare Ablenkung durch diese Stellen hindurch.

Dasselbe Bild erhält man an Längsschliffen und besonders deutlich an geglühten Schliffen, an denen diese kleinsten Räume lufthaltig werden, und dadurch besonders deutlich hervortreten, wenn der Schliff nicht vollkommen aufgehellt ist. An einem gut aufgehellten radialen Längsschliff, welcher durch 20 Stunden bei 120° gekocht wurde und an dem die Contourlinien mit schwacher Vergrösserung als zarte Streifen sichtbar waren,

[1] L. c., S. 251.

[2] L. c., S. 244.

konnte ich mich durch sorgfältige Untersuchung mit den stärksten Systemen zweifellos überzeugen, dass es sich hier um kleinste Interglobularräume handelt, und gelang es mir auch leicht, die begrenzenden Zahnbeinkugelsegmente wahrzunehmen.

Die concentrischen Linien Kollmann's werden also durch kleinste Interglobularräume bedingt, und bilden Wachsthumsmarken, welche die Contouren der jeweilig thätigen Pulpaoberfläche wiedergeben.

So muss ich doch die Anschauung von Retzius,[1] welcher als Ursache der concentrischen Linien „weisse eckige Punkte oder Kalkzellen“[2] anführt, trotz der versuchten Widerlegung von Kollmann[3] für richtig halten. Ebenso hielt Owen[4] das Zustandekommen der Contourlinien durch „kleine Zellen“ bedingt, wofür er der Erkenntniss seiner Zeit gemäss die Interglobularräume hielt.

Czermak,[5] welcher die Contourlinien bereits als Ausdruck einer schichtweisen Ablagerung betrachtete, erklärt sie ebenfalls als durch die von ihm beschriebenen und benannten Interglobularräume bedingt, fügt aber als weitere mögliche Ursache ihres Zustandekommens auch locale Erweiterung der Zahnbeinröhren oder wellenförmige Biegungen derselben an. Waldeyer[6] endlich hält die Contourlinien im Elefantenzahn „für wahrscheinlich durch Einlagerung feinkörniger Interglobularsubstanz“ bedingt.

Untersucht man einen hinlänglich dünnen Längsschliff in Wasser, so kann man bereits ein eigenthümliches Structurbild wahrnehmen, das aber auf den ersten Anblick wenig einem fibrillären Bau der Grundsubstanz zu entsprechen scheint.

Die Grundsubstanz zwischen den Zahnbeinröhrchen erscheint gefeldert, wie grob gekörnt, als ob hier Querschnitte senkrecht zwischen den Dentinröhrchen aufsteigender Faserbündel vorliegen würden. Das ist aber nur eine Täuschung, hervorgerufen durch die Überkreuzung der stark lichtbrechenden Dentinröhrchen und schwach lichtbrechenden Faserzüge.

Wie wir uns an anders behandelten Präparaten überzeugen werden, ziehen die Fäserchen der Grundsubstanz am radialen Längsschliff im Allgemeinen senkrecht zu den Dentinröhrchen, und zwar nicht absolut parallel und vielfach auch in Ebenen, die

---

[1] Müller's Archiv, 1837, S. 510.
[2] „Zelle“ im ursprünglichen Sinne.
[3] Sitzber. d. Akad. d. Wiss. zu München, 1869.
[4] Odontography.
[5] Zeitschr. f. wiss. Zool., 1850, S. 316.
[6] Stricker's Gewebelehre, S. 338.

zur Schnittfläche leicht geneigt erscheinen; sie sind zu ansehnlichen Bündeln vereint, die sich innig durchflechten, ein Umstand, welcher wohl für die grosse Elasticität des Elfenbeins massgebend ist.

Bei dieser Anordnung der Fasern ist es leicht zu begreifen, dass auch viele Schrägschnitte am radialen Längsschliffe zu Stande kommen, die ebenfalls zu dem eigenthümlich gefelderten Aussehen beitragen werden; als hauptsächlichstes Moment erscheint mir aber dafür die Überkreuzung der Faserzüge, deren seitliche Abgrenzung gegen einander deutlich sichtbar ist durch die stark lichtbrechenden Zahnbeinröhrchen. Der Theil des Faserzuges unter einem Dentinröhrchen gelangt nicht zur Wahrnehmung, und da die Entfernung zwischen zwei Dentinröhrchen beiläufig dem Breitendurchmesser eines Bündels entspricht, so kommen eben jene quadratischen oder auch unregelmässigen Felder zu Stande, welche dem Schliffe das granuläre Aussehen verleihen.

Deutlich wird die fibrilläre Structur, wenn man sich Schabepräparate von Elfenbein anfertigt, das in salzsäurehältiger Kochsalzlösung entkalkt wurde, und zwar ebenfalls dem radialen Längsschliff entsprechend, oder noch besser parallel der Oberfläche. Untersucht man diese Risspräparate in starker Kochsalzlösung, so erkennt man an dünnen Stellen ganz deutlich freie Rissenden von Faserbündeln und ihre dichte geflechtartige Anordnung, wie sie ähnlich von Ebner[1] auch für den Hundezahn beschrieben hat. Weiters sieht man an solchen Präparaten deutlich, dass die Bündel senkrecht zu den Zahnröhrchen verlaufen; dementsprechend erhält man an hinlänglich dünnen reinen Querschnitten des Zahnbeines eine ziemlich massive Felderung der Grundsubstanz, wie sie den quergetroffenen Bindegewebsbündeln entspricht, so dass es auf den ersten Anblick schwer erscheint, das Querschliffsbild vom Längsschliffsbild zu unterscheiden.

Mit diesen allgemeinen Erfahrungen über die Faserrichtung stimmen auch die Polarisationserscheinungen überein.

Bringt man einen radialen Längsschliff so zwischen gekreuzte Nikols über eine Gypsplatte Rot I. O., dass sein sagittaler

---

[1] L. c.

Durchmesser, also die Fibrillenrichtung in die erste Mittellinie der Gypsplatte fällt, so erscheint der Schliff lebhaft in steigender Farbe, bei einer Drehung um 90° in sinkender; reine Querschliffe hingegen zeigen in allen Azimuthen die Farbe des Gypsgrundes, reagiren also neutral.

Bringen wir nun zum Vergleiche einen radialen Längsschliff vom Dentin des *Elephas primigenius* (Diluvium, Niederösterreich) bei derselben Versuchsanordnung in die analogen Stellungen, so erscheint er in den entgegengesetzten Farben, das heisst in der oben beschriebenen ersten Lage in sinkender, in der darauf senkrechten in steigender Farbe, ist also im Gegensatz zum recenten Elfenbein negativ doppelbrechend.

Die Doppelbrechung ist an dünnen Stellen fast kaum wahrzunehmen, wird dagegen an dickeren sehr deutlich.

Wir finden also die an fossilen Knochen gemachte Erfahrung auch am fossilen Elefantenzahne bestätigt, dass mit dem Verluste der Fibrillen[1] eine Umkehr der Doppelbrechung verbunden ist.

Will man die Bedingungen für die negative Doppelbrechung, die Zerstörung der leimgebenden Fibrillen am recenten Dentin durch Glühen oder Auskochen künstlich hervorrufen, so gelingt dies leicht am Zahnbein des Menschen und vieler Säugethiere. Beim Elfenbein stösst dieser Versuch auf ungeahnte Schwierigkeit; wohl sinkt die Doppelbrechung an geglühten Elfenbeinschliffen bis zur neutralen Reaction, aber die deutliche Umkehr der Doppelbrechung lässt sich nur sehr schwer erreichen und ist mir nur an kleinen Schliffsplittern gelungen, welche tagelang bei 120° gekocht und nachträglich noch am Platinblech geglüht wurden. Die Erklärung dieser befremdlichen Erscheinung müssen wir in der Anordnung der ausserordentlich feinen Fibrillen suchen, welche es sehr schwer ermöglicht, einerseits beim Aufhellen des geglühten Schliffes alle Luft, beim gekochten Schliff den gelösten Leim aus den Fibrillenröhrchen zu entfernen.

---

[1] Bemerkenswerth ist der Umstand, dass das Dentin vom Stosszahne des *Elephas primigenius* im Gegensatz zu den anderen von mir untersuchten Knochen und Zähnen des Diluviums (vgl. meine citirte Abhandlung, S. 364 und das Nachfolgende) der Fibrillen bereits vollkommen beraubt ist.

Von anderen fossilen Zähnen untersuchte ich noch eine Zahnkrone von *Hemipristis* (Fundort Weinheim);[1] derselbe erwies sich als deutlich negativ doppelbrechend.

Weiters den Unterkieferbackenzahn einer Antilope(?) (Fundort Pikermi, Griechenland).

Dieser ist insoferne von besonderem Interesse, als an ihm stellenweise die Fibrillenröhrchen deutlich sichtbar sind, wie ich es an den Knochen desselben Individuums beschrieben habe.[2] In diesen präformirten Bahnen der Fibrillenröhrchen nun finden wir wieder jene eigenthümlichen braunen Massen noch reichlicher, als ich sie am Knochen gesehen habe, im Allgemeinen senkrecht zum Verlauf der Dentinröhrchen, welche auch auf kleinere Strecken hin von ihnen erfüllt sind.

Bringen wir diesen Schliff wieder so unter das Polarisationsmikroskop, dass die Fibrillenrichtung mit der ersten Mittellinie der Gypsplatte zusammenfällt, so erscheint er in lebhaft sinkender Farbe negativ doppelbrechend.

Zum Schlusse führe ich noch die Untersuchung eines Unterkieferbackenzahnes einer diluvialen *Arvicula* an (Fundort Zuzlavic, Böhmen). Die Knochensubstanz dieses Unterkiefers habe ich als positiv doppelbrechend beschrieben.

Die Dentinröhrchen laufen hier fast parallel der Längsachse des Zahnes, in sanften Curven von derselben sich zur Oberfläche neigend. Orientirt man den Zahn nun so über der Gypsplatte, dass seine Längsachse senkrecht zur ersten Mittellinie steht, so muss die Fibrillenrichtung in die erste Mittellinie fallen, und falls auch hier, wie am Knochengewebe des Unterkiefers die Fibrillen noch erhalten sind, muss der Zahn in steigender Farbe erscheinen. Dies ist nun in der That der Fall, das Zahnbein wirkt positiv doppelbrechend in Bezug auf die Fibrillenrichtung.

Damit haben wir das vollkommen analoge optische Verhalten fossilen Zahn- und Knochengewebes erwiesen, ein Umstand, der im fibrillären Bau beider Substanzen seine Erklärung findet.

---

[1] Aus Prof. Wedl's Sammlung.

[2] L. c., S. 351 ff.

[3] L. c., S. 376.

VIII. SITZUNG VOM 20. MÄRZ 1890.

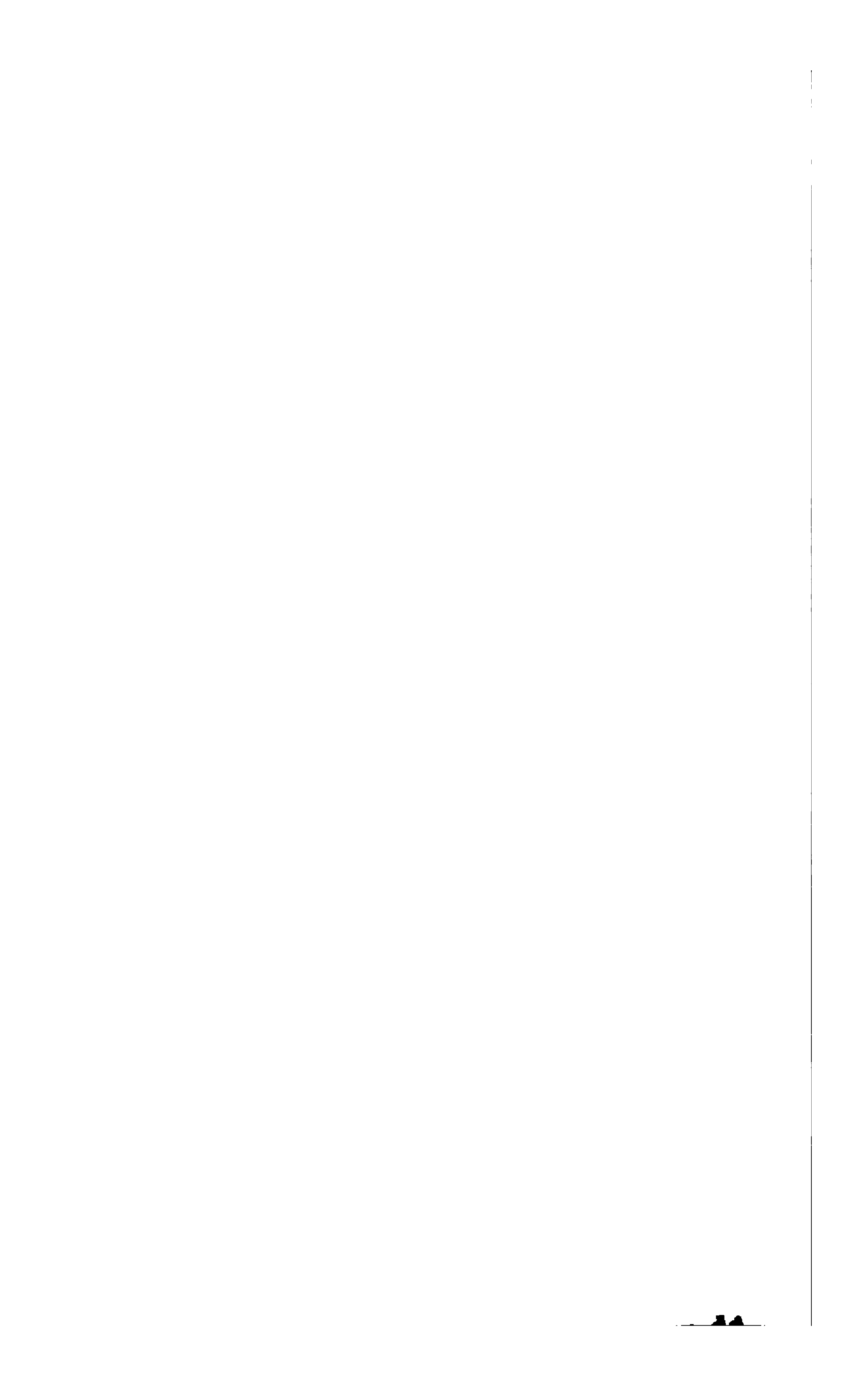
Der Secretär legt das Autoren- und Sachregister zu Bd. X. der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht die erschienenen Fortsetzungen des Werkes: „Arbeiten aus dem zoologischen Institute der k. k. Universität in Wien und der zoologischen Station in Triest". Bd. VIII, Heft I. (1888) und Heft II und III (1889).

Ferner theilt Herr Hofrath Claus die Ergebnisse seiner Untersuchungen: „Über die Organisation der Cypriden" mit.

Das w. M. Herr Hofrath L. v. Barth überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium des k. und k. Militär-Sanitäts-Comités in Wien, von Oberarzt Dr. Ladislaus Niemiłowicz, unter dem Titel: „Glycerinbromal und Tribrompropionsäure."

Der Vorsitzende, Herr Hofrath Director J. Stefan, überreicht eine im k. k. physikalischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Arbeit von Dr. Gustav Jäger: „Über die Wärmeleitungsfähigkeit der Salzlösungen."



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. IV. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.



IX. SITZUNG VOM 17. APRIL 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft X (December 1889) des 98. Bandes, Abtheilung II. a., der Sitzungsberichte vor.

(Hiemit ist dieser Band in allen drei Abtheilungen vollständig erschienen.)

Die Kaiserliche Mineralogische Gesellschaft in St. Petersburg übermittelt das Festprogramm zu dem am 7./19. Mai d. J. stattfindenden fünfundzwanzigjährigen Jubiläum der Präsidentschaft ihres gegenwärtigen Präsidenten.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Adolf Weiss in Prag übersendet eine Arbeit unter dem Titel: „Untersuchungen über die Tristome von *Coroskia budleoides* L."

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Zahlentheoretische Studien".

Das c. M. Herr Prof. R. Maly in Prag übersendet eine Arbeit von Julian Freydl aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz: „Über den Stickstoffabgang bei der Analyse von Guanidin- und Biguanidverbindungen nach der Methode von Will und Varrentrapp".

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet aus dem Laboratorium für angew. medicin. Chemie der k. k. Universität in Wien eine vorläufige Mittheilung: „Über das Lobelin", von Dr. Heinrich Paschkis, Privatdocent für Pharmakologie und Dr. Arthur Smita, Assistent am genannten Laboratorium.

Herr Prof. Dr. A. Grünwald in Prag übersendet folgende Mittheilung: „Über das sogenannte II. oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum von Dr. B. Hasselberg und die Structur des Wasserstoffes."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Hohlcylinder; durch äussere Kräfte erzeugte Deformationen und Spannungen", von Prof. K. Fuchs in Pressburg.
2. „Beiträge zur Theorie des galvanischen Stromes. III. Über die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf moleculare und im Besonderen auf elektrolytische Vorgänge", von Th. Gross, Docent an der technischen Hochschule in Berlin.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak überreicht den ersten Theil seiner Arbeit: „Über die Chloritgruppe".

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung unter dem Titel: „Das Luftdruckmaximum vom November 1889 in Mittel-Europa, nebst Bemerkungen über die Barometermaxima im Allgemeinen".

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. J. Janošík an der k. k. böhmischen Universität in Prag unter dem Titel: „Bemerkungen über die Entwicklung des Genitalsystems".

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Über das Phenol des Sassafrasöles", von Dr. C. Pomeranz.
2. „Über methylirte Phloroglucine", von A. Spitzer.

Das w. M. Herr Director E. Weiss spricht über den von Brooks am 20. März 1890 entdeckten teleskopischen Kometen, für welchen Herr Dr. F. Bidschof ein Elementensystem berechnet hat.

Bei dieser Gelegenheit erwähnt der Vortragende, dass Herr Spitaler den am 2. September 1888 von Barnard entdeckten

Kometen (1889 I) nach seiner Conjunction mit der Sonne am 28. März d. J. am grossen Refractor der Wiener Sternwarte wieder aufgefunden hat.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht folgende Mittheilung: „Bemerkung zu der Theorie der atmosphärischen Elektricität des Hr. Arrhenius", von Anton Lampa.

Das c. M. Herr k. und k. Oberstlieutenant des Artilleriestabes Albert v. Obermayer überreicht eine Abhandlung: „Über eine mit der fortführenden Entladung der Elektricität verbundene Druckerscheinung".

Herr Dr. S. Oppenheim, Privatdocent für Astronomie an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Bahnbestimmung des Kometen 1846, VIII."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Le Prince Roland Bonaparte, 1. Le Glacier de l'Aletsch et le Lac de Märjelen. Paris 1889; 4°. — 2. Le premier Établissement des Néerlandais à Maurice. Paris 1890; 4°.

Bemerkungen über die Entwicklung des Genitalsystems.

von

Dr. J. Janošik,

Professor an der k. k. böhmischen Universität in Prag.

(Mit 1 Tafel.)

Über die Entwicklung und Deutung der einzelnen Abschnitte des Genitalsystems bestehen auch in der neuesten Zeit namhafte Controversen. Ich habe mir vorgenommen, nochmals diese Frage zu studiren, und zwar in der Art und Weise, dass ich zunächst eine Controle vornahm, bei den von mir schon untersuchten Thieren, und dass ich meine Untersuchungen auf die spätere Entwicklung der Geschlechtsdrüsen beim Hühnchen ausdehnte.

Unter den Säugethieren untersuchte ich eine ziemlich vollständige Serie von Schafembryonen. (0·5*cm*; 0·65*cm* Körperlänge, ohne Rücksicht auf die Krümmung gemessen; dann 1·2, 1·9, 2, 2·3, 2·4, 2·8, 3, 3·3, 3·6, 4·4, 5*cm* Körperlänge und ältere. Hier ist die Länge vom Scheitel zur Schwanzwurzel den Krümmungen entlang gemessen gemeint.)

Ich will in das Detail, nur soweit es nöthig ist, eingehen, und in Kürze meine Befunde, soweit sie die Controversen berühren, anführen.

Zuvor möchte ich auf die Frage nach der Entstehung der Genitalgänge eingehen, besonders des Müller'schen Ganges.

Es ist wohl bisher auch nicht sicher nachgewiesen, woher eigentlich der Urnierengang den Ursprung nimmt. Für die ectodermale Anlage desselben trat in neuester Zeit Flemming[1]

[1] Flemming: Die ectobl. Anlage des Urogenitalsystems bei Kaninchen. Arch. f. Anatomie und Physiol. 1886.



beim Kaninchen ein, nachdem Spee[1] schon zuvor für das Meerschweinchen ähnliche Angabe gemacht hat, sich auf frühere Arbeiten von His[2] beim Hühnchen berufend.

Bonnet[3] tritt für die ectodermale Anlage beim Schafe und Hund ein. Interessant ist dem gegenüber die Angabe Martin's[4], der zufolge die erste Anlange des Urnierenganges sicher mesoblastisch ist. Die Angabe Flemming's lässt sich nach Martin dadurch erklären, dass Flemming ältere Embryonen untersucht hatte, nämlich von 16 Mesoblastsomiten, indem Martin bereits bei Embryonen von 10—13 Mesoblastsomiten das erste Auftreten dieses Ganges hat nachweisen können. Nach Martin verbindet sich das hintere Ende dieses Ganges erst secundär mit dem Epiblast. Etwas Ähnliches scheint auch Bonnet vermuthet zu haben.

Beim Hühnchen ist in der neueren Zeit, soviel mir bekannt ist, von keinem Autor die ectoblastische Anlage dieses Ganges vertheidigt worden. Es ist ganz gut möglich, dass sich die Verhältnisse bei den Vögeln anders gestalten als bei den Säugethieren.

Bei diesen Untersuchungen ist meiner Meinung nach besonders darauf zu achten, dass schon zur Zeit der ersten Anlage des Urnierenganges sich zwischen Epiblast und der Somatopleura (wenigstens bei den Vögeln) Blutgefässanlagen befinden und isolirte Zellhaufen, welche an einer Stelle inniger mit der Somatopleura, an einer anderen aber fast ebenso innig mit dem Epiblast im Zusammenhange stehen, wie bereits Waldeyer[5] in seiner Fig. 40, Taf. IV gezeichnet hat.

Ein solches Verhalten kann nun, wie ich es auch an meinen Präparaten demonstriren kann, an jener Stelle zu Stande

---

[1] Spee: Über directe Betheiligung des Ectoderms an der Bildung der Urnierenanlage des Meerschw. Arch. f. Anat. und Entwg. 1884.

[2] His: Beobachtung über den Bau des Säugethiereierstockes. Arch. f. mikr. Anat. I. 1865, und Untersuchungen über die erste Anlage des Wirbelthierleibes. Leipzig 1868.

[3] Bonnet: Über die ectodermale Entstehung des W.-Ganges bei den Säugethieren. Münch. med. Wochenschr. 1887.

[4] Martin: Über die Anlage der Urniere beim Kaninchen. Arch. f. Anat. und Entwicklgsgesch. 1888.

[5] Waldeyer. Eierstock und Ei. Leipzig 1870.

kommen, an welcher der Urnierengang eben in Entwicklung begriffen ist. Eine solche scheinbare Verbindung ist aber nur an zwei, drei hinter einander laufenden Schnitten zu finden, vor und hinter dieser Stelle liegt aber stets die Anlage des Urnierenganges vom Epiblast ganz getrennt.

An älteren, noch aus freier Hand verfertigten Schnittreihen sehe ich, dass an jenen Schnitten, welche in der Region der Urnierenanlage lädirt sind, die Anlage des Urnierenganges stets dem Mesoblast anliegt; nie erscheint sie von diesem abgerissen im Zusammenhange mit dem Epiblast.

Die neueste Angabe von v. Wyhe[1], dass der Urnierengang bei den Selachiern in seinem hinteren Ende in jeder Entwicklungsphase „mit der Haut verschmolzen“ ist, und zwar bis zu jener Zeit, in welcher er sich mit der Kloake verbindet, hat auf die Entwicklung dieses Ganges bei den Vögeln keine Anwendung. Hier finde ich stets sein hinteres Ende frei über den Mittelplatten liegen, bis zu jener Zeit, in welcher auch dieses tiefer in dieselben eingebettet erscheint.

Bei Säugethierembryonen bin ich noch nicht in die Lage gekommen, die ersten Anfänge der Urniere untersuchen zu können.

Was den zweiten Genitalgang, den Müller'schen Gang, anbelangt, so kann ich nach meinen neuesten Beobachtungen Folgendes mittheilen:

Die erste Anlage erscheint stets als eine Epitheleinstülpung, von welcher dieser Gang im Anfange stets selbstständig nach rückwärts wächst. Der Urnierengang erscheint an jener dem Müller'schen Gange anliegenden Wand immer sozusagen eingedrückt und erweitert sich plötzlich hinter dem Ende des Müller'schen Ganges.

Da sich nun der Urnierengang hinter dem Müller'schen in jener Richtung erweitert, wo weiter vorne der Müller'sche Gang gelegen war, kann es an manchem Schnitte den Anschein haben, dass beide Gänge hier verschmolzen sind. Dieses könnte man umsomehr glauben, da das hinterste Ende des Müller'schen Ganges nicht mehr aus annähernd radiär geordneten Zellen besteht. Verfolgt man nämlich den Müller'schen Gang von seinem

[1] v. Wyhe: Über die Mesodermsegmente und die Entwicklung des Excretionssystems bei Selachiern. Arch. f. mikr. Anat. Vol. 33, 1889.

vorderen Ende gegen das hintere vorschreitend, so findet man in ganz jungen, sowie auch älteren Stadien, dass, nachdem kein Lumen mehr in dem Gange zu entdecken ist, derselbe noch eine Strecke weit als solider Zellstrang verläuft, in welchem die Zellen dicht gedrängt annähernd radiär angeordnet liegen. Weiter von dieser Stelle nach hinten scheint der Strang nunmehr aus in Unordnung gerathenen Zellen zu bestehen. Nach einigen Schnitten nun verschwinden auch diese Zellen.

Gerade jener Umstand, dass das hinterste Ende des vorwachsenden Müller'schen Ganges aus so ungeordneten Zellen besteht, macht die Entscheidung schwierig, ob dieser Theil des Ganges mit dem Urnierengange zusammenhängt. Ich habe mich aber stets bei Säugethierembryonen davon überzeugen können, dass der Urnierengang an jeder Stelle scharf gegen den Müller'schen Gang begrenzt bleibt.

Auf einigen Schnitten finde ich die Zellen des Urnierenganges an der dem Müller'schen Gange anliegenden Wand höher als anderwärts, obwohl ich wieder an der Mehrzahl der Präparate das Gegentheil beobachten kann.

Bornhaupt[1] sagt bereits über das Verhältnis des Müller'schen zum Wolff'schen Gange bei Vögeln: „Einmal ist aber der dem Müller'schen Gange angehörige Antheil durch einen scharfen Contour von der Wand des Wolff'schen Ganges getrennt, anderseits sind die Zellen dort viel heller als hier gefärbt und schliesslich ist gerade die Einbiegung der Wand des Wolff'schen Ganges an der Stelle, wo der Müller'sche Gang ihm anliegt, ein sprechender Ausdruck dafür, dass sich ein neues Gebilde zwischen die ursprünglich neben einander gelegenen geschoben hat."

Bei Vögeln war ich zweimal im Zweifel, ob eine Verbindung dieser beiden Gänge besteht oder nicht. Obwohl ich in einer grossen Zahl von Embryonen das hintere Ende des Müller'schen Ganges frei vorfinde, so war ich doch bezüglich zweier Embryonen nicht ganz sicher. Hier bekam ich ganz ähnliche Bilder, wie sie Balfour und Sedgwick zeichnen. Aber auch diese Bilder sind nicht von der Deutlichkeit, dass man aus

[1] Bornhaupt: Untersuchungen über das Urogenitalsystem beim Hühnchen. Riga 1867.

ihnen unbedingt auf das Verschmelzen der beiden Gänge schliessen müsste.

Wenn man aber auf den Umstand Rücksicht nimmmt, dass sich auch hier der Urnierengang plötzlich erweitert, so ist es leicht erklärlich, dass es auf einigen Schnitten den Anschein haben kann, als ob beide Epithelien miteinander zusammenhängen würden.

Nach meinen Befunden bei Säugethieren und Vögeln könnte sich nur, wie oben bemerkt, bei der Weiterentwicklung des Müller'schen Ganges darum handeln, ob sich dabei der Urnierengang betheiligt, denn das erste Auftreten geht sicher vom Coelomepithel aus.

Auf eine Abspaltung vom Urnierengange, wie eine solche für niedere Thiere angegeben wird, deutet hier nichts hin.

Auch das anfängliche Wachsthum des Müller'schen Ganges distalwärts geht sicher ganz selbständig vor sich, und wenn man in dieser Beziehung in Verlegenheit kommt, so sind es immer nur etwas vorgeschrittenere Stadien und zwar sowohl bei Vögeln, wie bei Säugethieren. Es war in mir die Vermuthung rege, ob vielleicht nicht Geschlechtsdifferenz der Individuen darauf vom Einfluss wäre, dass man in vielen Fällen sicher das hintere Ende des Müller'schen Ganges ganz isolirt vorfindet, ein andermal aber sich eine innigere Beziehung zu dem Urnierengange schwer läugnen lässt. Ich gelangte in dieser Richtung bisher zu keinem bestimmten Resultate.

Von der Betrachtung der Anlage und Weiterentwicklung der Geschlechtsdrüsen kann ich die Entwicklung der Nebenniere nicht trennen, weil ich eine noch innigere Verbindung beider Bildungen in der letzten Zeit aufgefunden habe.

Was nun diesen Punkt anbelangt, so habe ich schon früher [1] auf die gemeinsame Anlage der Geschlechtsdrüsen und Nebennieren aufmerksam gemacht.

Weldon, [2] nachdem er der Hauptsache nach gut das Wesentliche meiner Arbeit angeführt hat, sagt nichtsdestoweniger: „As,

[1] Janošik: Bemerkungen über die Entwicklung der Nebenniere. Arch. f. mikr. Anat. Vol. 22. 1883.

[2] Weldon: On the suprarenal bodies. Quarterly Journ. of micr. Sc. 1885.

however, very few figures are given with this paper it is not easy to form an idea of the exact nature of the events described.“

Da nun auch Mihálkovics[1] nicht ganz mit mir, was das Detail anbelangt, einverstanden ist, so will ich einige diesbezügliche Figuren beigeben.

Als ein weit besseres Object für die Untersuchung sowohl der Geschlechtsdrüsenentwicklung, sowie der Nebenniere als die Säugethiere, habe ich die Vögel (Hühnchen) gefunden.

Beim Hühnchen sind die Epithelzellen von den Bindegewebszellen auch in sehr jungen Stadien ganz verschieden und zwar so, dass man nicht leicht in die Lage kommt, zu zweifeln, ob eine Zelle dem Epithel angehört, oder ob es eine Bindegewebszelle ist.

Was nun die Stelle anbelangt, von welcher der erste Anfang der Nebenniere ausgeht, so muss ich, trotz der gegentheiligen Meinung Mihálkovics dasselbe wiederholen, was ich (l. c. S. 739) bereits gesagt habe nämlich: Die erste Nebennierenanlage „erscheint hier als eine leichte Hervorragung an der medialen Seite des Wolff'schen Körpers, und zwar ganz dorsal gelegen, dicht jener Stelle anliegend, von welcher das Mesenterium abgeht.“

Es bleibt nur noch zu sagen, dass die ersten Spuren der Nebenniere, eigentlich der Proliferation des Coelomepithels, welche zur Nebennierenanlage führt, schon in früheren Stadien zu finden ist, als Mihálkovics z. B. für Schafsembryonen angibt. Ich finde diese Anlage beim Schafe schon bei einer Länge von 5 *mm* (ohne Rücksicht auf die Krümmung die längste Distanz genommen), was bei Berücksichtigung der Krümmung höchstens 7—8 *mm* ergeben würde. Die Nebennierenanlage erscheint hier (Fig. 1) als eine deutliche Proliferation des Coelomepithels.

In diesem Stadium zeigt auch das Epithel an der Stelle der späteren Geschlechtsdrüse eine Verdickung. Die Anfänge einer Proliferation kann ich erst beim nächstfolgenden Stadium nachweisen.

---

[1] Mihálkovics: Über die Entwicklung des Harn- und Geschlechtsapparates der Amnioten. Internat. Monatschr. Vol. II, 1885.

In späteren Stadien proliferirt das Coelomepithel noch lange, wenn die Geschlechtsdrüsen bereits schon ziemlich weit entwickelt sind. Diese Proliferation beschränkt sich aber nicht einzig und allein auf das vorderste Ende der Geschlechtsleiste, wie Mihálkowics angibt, sondern man kann ganz deutlich noch Proliferation des Coelomepithels mehr dorsal und median von der Geschlechtsdrüsenanlage in ihrem vorderen Ende sehen und Beides auf einem und demselben Schnitte antreffen.

Bei jungen Stadien von Hühnerembryonen, z. B. in jenem von 16—17 *mm* Länge (der Krümmung nach gemessen) besteht eine solche, die Nebenierenanlage bildende Proliferation der ganzen Länge der Geschlechtsdrüse entsprechend und greift auch auf den Anfang des Mesenteriums über (Fig. 4).

Studirt man diese ersten Anfänge bei Säugethieren sowohl, wie bei Vögeln (Hühnchen), so kann man nicht in Versuchung kommen, diese Epithelstränge von den Urnierencanälen oder den Glomerulis herleiten zu wollen, weil alle diese Gebilde noch ziemlich weit von einander entfernt liegen.

Später gelangt aber die Nebennierenanlage mehr in die Tiefe und durch stetes Auswachsen der bereits vom Coelomepithel abgetrennten Zellbalken drängt sich, besonders bei Vögeln, die Nebennierenanlage in ihrem distalen Ende gegen die Canälchen der Urniere. Durch die stark sich entwickelnden Venae vertebrales statt der cardinales ist die Nebennierenanlage schon bei 2·4 *cm* langen Hühnerembryonen so dorsal und gegen die Urniere verdrängt, dass man beim Beobachten nur dieser Stadien ganz leicht zu der Annahme sich gezwungen sehen möchte, dass alle diese Nebennierenstränge von den Urnierencanälchen den Ursprung nehmen.

Bei den Säugethieren kommt dieses Verdrängen nicht in einem so hohen Grade vor, wie bei den Vögeln.

Dieses nahe Zusammenliegen hat mich dazu geführt, zu untersuchen, ob vielleicht bei den Vögeln in diesen späteren Stadien nicht eine Proliferation von den Urnierencanälchen ausgehend sich an der Bildung der Nebenniere betheiligt. Ich kann nun sagen, dass ich nach Durchmusterung vieler lückenloser Serien aus den verschiedensten Entwicklungsstadien nie einen Zusammenhang mit den Urnierencanälchen habe nachweisen können.

Es liegt beim Hühnchen nicht nur die Nebennierenanlage dicht den Urnierencanälchen an, sondern man kann finden, dass auch die bleibende Niere an manchen Stellen ganz mit ihrem Stroma, mit dem Stroma der Urniere ein Ganzes bildet und beiderlei Canälchen dicht nebeneinander liegen, so dass man auch auf das Entstehen der Nierencanälchen aus jenen der Urniere schliessen könnte. Die erste Entwicklung zeigt aber auf das deutlichste auf die Selbstständigkeit der Nierencanälchen hin, und so ist es auch bei der Nebenniere.

Die Vermuthung, dass das Nervensystem sich bei der Entwicklung der Nebenniere betheiligt, könnte beim Hühnchen noch leichter als bei den Säugethieren auftauchen. Man könnte aber auch hier nur dann zu einer solchen Vorstellung gelangen, wenn man die Anfangsstadien übersehen hätte und besonders die hinteren Abschnitte der Nebenniere vor Augen haben möchte.

Semon[1] hebt hervor, dass Weldon den Zusammenhang der Nebenniere mit den Sexualsträngen zuerst nachgewiesen hat. Dieses passt eigentlich nur auf spätere Stadien, da auch beim Hühnchen die erste Anlage für die Nebenniere ebenso selbständig ist, als jene der Segmentalstränge (Sexualstränge) und der in etwas älteren Stadien bestehende Zusammenhang nur dem Factum entspricht, dass beide Gebilde von einer und derselben Anlage stammen, nämlich vom Keimepithel, wie dies von Weldon für Pristiurus und Lacerta und neuerdings von van Wyhe für das interrenale Organ bei den Selachiern angegeben wird.

Semon beschäftigt sich aber in jener Abhandlung mit Hühnchen und gerade von diesen sagt Weldon: „The exact mode of origin of these cells I have been unable to determin." Dieses bezieht sich auf Zellstränge, welche er medial von der Urniere gelagert vorgefunden hat, weder in Verbindung mit dem Coelomepithel noch mit den Urnierencanälchen.

Die Verbindung der Nebennierenstränge mit den Sexualsträngen der Geschlechtsdrüsen bleibt ziemlich lange bestehen, ja sie ist beim Hühnchen in weit vorgeschritteneren Stadien im hinteren Ende der Geschlechtsdrüsen eine noch ausgiebigere.

---

[1] Semon: Die indiff. Anlage der Keimdrüsen beim Hühnchen und ihre Diff. zum Hoden. Jenai'sche Zeitschr. für Naturw. Vol. XXI.

Um nicht missverstanden zu werden, beschreibe ich im Kurzen die Entwicklung beim Hühnchen.

Von der ersten Anlage habe ich bereits gesprochen. Im weiteren Verlaufe kann man finden, dass, je mehr sich die Geschlechtsdrüse distalwärts entwickelt, ihr auch die Entwicklung der Nebenniere folgt, indem ihr vorderes Ende bereits vom Coelomepithel abgetrennt und durch Gefässe tiefer verdrängt ist.

Die Nebenniere ist in diesem vorderen Theile in keiner oder nur ganz geringer Verbindung hie und da durch einen Zellstrang mit den Sexualsträngen der Geschlechtsdrüsen. Es überrascht förmlich, wenn man ein etwas späteres Stadium untersucht, (z. B. Hühnchen 4·8 *cm* K. L.) und eine sehr ausgiebige Verbindung zwischen beiden antrifft. Studirt man näher diese Verhältnisse und durchsucht man die ganze Entwicklungsreihe, so gewahrt man, dass eine solche Verbindung nur mit dem distalen Ende der Geschlechtsdrüsen besteht.

Nachdem nämlich die Nebennierenanlage eine gewisse Ausbildung erreicht hat, trennen sich die Zellbalken vom Coelomepithel ab, bleiben aber mit dem distalen Ende der Geschlechtsdrüsen in Verbindung. Dieser Vorgang ist beim Hühnchen sehr deutlich und leicht zu verfolgen.

Diese Verbindung erreicht hier aber nie jenen Grad, wie Mihálkowics für die Eidechsen, Taf. VIII. Fig 171, zeichnet. Nach den Abbildungen von Mihálkovics und Weldon scheinen die Eidechsen ein noch günstigeres Untersuchungsobject zu sein als das Hühnchen.

Bei den Säugethieren sehe ich eine länger dauernde Verbindung mit den Epithelsträngen im Ovarium, als mit dem Hoden.

Beim Hoden wird nämlich eine solche anfangs selbstverständlich auch bestehende Verbindung frühzeitig gelöst durch die Entwicklung einer dichteren Schichte von Bindegewebszellen an der Stelle des späteren Corpus Highmori, bevor noch durch die veränderten Lageverhältnisse der Gefässe das Auseinanderrücken verursacht wird.

Beim Hühnchen finde ich bei 5 *cm* K. L. den Hoden gegen das Stroma der Urniere schon ziemlich ganz abgegrenzt; man

kann aber noch Verbindungen zwischen den Zellsträngen, welche die Anlage der Hodencanälchen sind, und den Zellsträngen der Nebenniere constatiren.

In diesen Stadien kann, wie ich bereits beschrieben habe, keine Rede sein von einer Corticalis und Medullaris. So finde ich die Nebenniere auch bei einem 4·4 *cm* langen menschlichen Embryo als einen allseits wohl begrenzten Körper, in welchem die Zellbalken jene früher (l. c.) beschriebene Anordnung und histologisches Verhalten zeigen.

Was nun die Entwicklung der Geschlechtsdrüsen anbelangt, so sind nach meiner Abhandlung[1] hauptsächlich die Arbeiten von Mihálkovics (l. c.); Semon (l. c.) Prenant[2] und Nagel[3] erschienen, welche sich alle auch mit der Entwicklung der Geschlechtsdrüsen bei den höheren Wirbelthieren befassen.

Über den ersten Anfang der Bildung der Geschlechtsdrüsen, sowie dann über die daraus folgende Deutung der einzelnen Theile sind bis heute noch die Meinungen nicht einig. So sagt Mihálkovics: „Wir sind also der Ansicht, dass die Zellen der Sexualstränge aus dem Keimepithel herstammen, aber nicht durch directes Hineinwuchern in Form von Strängen, sondern auf indirectem Wege, durch Infiltration des Stroma durch die Nachkommen der Keimepithelien, dann durch eine Herausdifferenzirung derselben aus dem Stroma in Form von Strängen." Mihálkowics spricht bei Edechsen und Hühnchen von einem plötzlichen Auftreten dieser Stränge in dem ganzen Geschlechtsdrüsenstroma.

Das Ergebniss der Arbeit von Semon, welcher sich mit dem Hühnchen beschäftigt, ist etwa folgendes:

Die Ureier wandern in das unterliegende Gewebe, ohne unveränderte Epithelzellen mit sich zu führen und gelangen in die

---

[1] Janošík: Histol.-embr. Untersuchungen über das Urogenitalsystem. Diese Berichte Vol. XCI. 1885.

[2] Prenant: Contribution à l'histogénèse du tube séminif. Internat. Monatschr. 1889.

[3] Nagel: Über die Entwicklung des Urogenitalsystems des Menschen. Arch. f. mikr. Anat. Vol. 34, 1889. Bezüglich dieser, sowie auch bezüglich des letzten Aufsatzes Nagel's verweise ich auf die Arbeit von Bischoff: Über die Zeichen der Reife der Säugethiereier. Arch. f. Anat. und Physiol. 1878, S. 51, Z. 5—7.

Segmentalstränge. Durch Theilung kann ein Urei ein Ureiernest bilden.

Die Segmentalstränge stammen von den Canälchen der Urniere ab und bei älteren Embryonen auch von den Kapseln der Malpighischen Körperchen. Semon sagt aber: „Die Zellen der Stränge sind nicht völlig gleichartig den Epithelzellen der Urnierencanälchen."

Weiter sagt Semon: „Von der ganzen medialen Seite der Urniere wuchern die Zapfen in der oben geschilderten Weise nach der Mittellinie zu ein Stück weit in das benachbarte Bindegewebe." Diese Zapfen wachsen nun in die Keimfalte, verdrängen das gewucherte Bindegewebe und kommen an vielen Stellen mit dem Epithel in Contact. „Aus letzterem, ebenso wie aus dem Bindegewebe wandern nun die Ureier und Ureiernester in die Epithelzapfen ein, die dicht gedrängt das Centrum der Keimdrüse einnehmen."

Eine zweifache Proliferation kann man beim Hühnchen nach Semon nicht nachweisen. Dieses bezieht sich auf die Auffassung von Mihálkowics, da Semon von meiner Arbeit keine Erwähnung macht.

Prenant, welcher Hühner-, Schafs-, Schweins- und Meerschweinchenembryonen untersuchte, kommt zu folgenden Resultaten:

Nachdem er zunächst über die Deutung der Primordialeier gesprochen hatte, betrachtet Prenant näher das Verhalten des Coelomepithels zu dem unterliegenden Gewebe und sagt, dass einige Zellen des Epithels „sont en continuité avec les cellules étoillées sous-jacentes", es ist aber unmöglich zu sagen, dass diese von jenen den Ursprung genommen haben. Man müsste „une certaine direction des figures karyokinétiques" nachweisen.

Prenant beobachtete, dass sich im Stroma, welches dem Epithel anliegt, Zellstränge differenciren, welche weder mit dem Epithel, noch mit den Canälchen des Wolff'schen Körpers in Verbindung standen und an den Verlauf der Gefässe gebunden waren. Prenant glaubt nun, dass diese „epitheloiden" oder gar „epithelialen" Stränge durch eine „Autodifférenciation" in loco entstehen, unter dem indirecten Einflusse der Gefässe. In seinen Fig. 3, 6, 7 kann man aber die Verbindung jener

Zellstränge mit dem Epithel sehen und die Fig. 8 ist wenig beweisend.

Durch diese Auffassung neigt er sich eigentlich jener von Mihálkovics zu, obwohl er allen Einfluss der Epithelproliferation leugnet.

Untersucht man die erste Anlage der Geschlechtsdrüsen beim Hühnchen, so findet man, dass dieselbe nur aus verdicktem Keimepithel besteht. Sehr bald findet man aber, dass das unter der Stelle des verdickten Epithels gelagerte Bindegewebe auch ein etwas anderes Aussehen bekommt, als jenes in der weiteren Umgebung. Die Zellen dieses Bindegewebes färben sich stärker, zeigen aber auch sonst andere histologische Charaktere, vor allem sind sie protoplasmareicher.

An gefärbten Präparaten kann man diese sich stärker färbenden Zellen unter dem Epithel noch eine Strecke weit ventral verfolgen und auch etwas dorsal bis in die Gegend der Nebennierenanlage. In beiden Richtungen ist dieses Bindegewebe von jenem der Umgebung nicht scharf abgegrenzt, sondern übergeht sehr allmählig in dasselbe.

Sehr zeitlich kann man auch in dieser Gegend feine Blutgefässe finden, und zwar in beträchtlicher Zahl, woraus man auf eine rege Zufuhr der Nahrung schliessen kann, welche man als das wichtigste Moment der Geschlechtsdrüsenentwicklung wohl beachten muss.

Dieses verdichtete, veränderte Gewebe verursacht eine leichte Erhebung der Stelle der künftigen Geschlechtsdrüse, welche Erhebung noch durch das verdickte Keimepithel auffallender wird.

Die scharfe Begrenzung des Keimepithel gegen das darunter liegende Gewebe wird bald an mehreren Stellen verwischt durch eine Proliferation der Epithelzellen in die Tiefe. An einzelnen Schnitten kann nun dieses Verhältniss so aussehen, dass die ganze Prominenz sozusagen nur durch das verdickte Epithel verursacht zu werden scheint, an anderen kann man aber finden, dass auch jetzt noch hie und da eine scharfe Grenze zwischen dem veränderten Bindegewebe und dem Epithel besteht. Diese Trennung kann in etwas späteren Stadien durch an einigen

Stellen dicht unter dem Epithel gelagerte Blutgefässe sich zu einer noch exacteren gestalten.

Ich glaube, dass die Angabe von Prenant von der Differencirung von Zellsträngen in dem unterliegenden Gewebe nur durch dieses Verhalten verursacht wurde, weil man die Epithelstränge an vielen Schnitten getrennt vom Oberflächenepithel finden kann.

Bei der Durchmusterung einer vollständigen Schnittreihe findet man aber stets eine Verbindung, und zwar in den jüngsten, wie auch in den vorgeschritteneren Stadien.

Im Keimepithel, sowie auch in jenen Epithelsträngen und Epithelmassen finde ich zahlreiche grosse, blasse Zellen vertreten, denen man den Namen „Ureier“ beilegt. Ich finde aber auch solche Zellen in jenen Strängen, welche als Anlage der Nebenniere zu betrachten sind, ja auch im Epithel der Radix Mesenterii. Aus diesem Umstande möchte ich die Benennung „Ureier“ als weit zuvorgreifend ansehen. Sicher ist für mich, dass das nicht die einzigen Zellen sind, welche sich zu Geschlechtsproducten umzuwandeln haben. Auch der Vergleich mit Säugethieren scheint mir sehr deutlich dafür zu sprechen, dass man es hier kaum mit den ersten Anlagen der Eichen oder Spermatoblasten zu thun hat.

Jene Angabe, welche auch häufig gemacht wurde, dass der epitheliale Antheil der Geschlechtsdrüsen den Ursprung genommen hat von der Wand des anliegenden Glomerulus oder vom Epithel irgend eines Canälchens der Urniere, kann ich mir nur durch die besprochene Veränderung des Bindegewebes erklären.

Gegen ein Herausdifferenciren der Epithelstränge auch ohne eine zuvor bestandene Proliferation oder Verdickung des Keimepithels (Sernoff, Prenant) könnte man im Princip nichts einwenden, da man eben bei der Urniere in den Anfangsstadien diesen Entwicklungsmodus vorfindet. Wenn man aber gleich von Anfang an den Zusammenhang aller epithelialen Gebilde in den Geschlechtsdrüsen (den Nebenhoden und einige Stränge im Hilus des Ovariums ausgenommen) mit dem Keimepithel nachweisen kann, so wird man berechtigt dieselben auch vom Keimepithel herzuleiten; denn dass man nur dann dazu berechtigt

wäre, wenn man eine bestimmte Stellung der karyokinetischen Figuren nachweisen könnte, ist meiner Meinung nach zu weit gegangen. Man kann wohl sagen, dass da, wo man karyokinetische Figuren vorfindet, eine Vermehrung der Zellen stattfindet, aber nicht umgekehrt, wenn man dieselben nicht vorfindet, dass auch keine Zellvermehrung vor sich geht und gehen kann.

Fleming[1] beschreibt selbst eine amitotische Kern- und Zelltheilung (letztere wohl nur mit Einschränkung) in Epithelien.

Was nun speciell meine Präparate aus diesen Stadien in dieser Hinsicht anbelangt, so kann ich berichten, dass ich mitotische Figuren in denselben in ziemlich grosser Anzahl vorfinde, gerade aber im Keimepithel, obwohl ich sie auch hier antreffe, dieselben an Zahl ziemlich beschränkt sind, wogegen sie bei älteren Stadien auch da zahlreich zu finden sind. Diese beschränkte Zahl der Mitosen in den jüngsten Stadien scheint mir in dem sehr regen Vorgange bei der Theilung den Grund zu haben.

Diesen so geschilderten Vorgang finde ich bei allen untersuchten Embryonen und kann wohl annehmen, dass insofern im Princip keine Geschlechtsdifferenz besteht, als man es immer mit einer Proliferation des Keimepithels zu thun hat.

Auf einen Umstand möchte ich hier noch hindeuten, welcher bei der Beurtheilung des Geschlechtes beim Hühnchen irreführen könnte.

Es entwickelt sich bekanntlich beim Hühnchen das linke Ovarium und das rechte schwindet bei der weiteren Entwicklung. Weiter unten werde ich mich etwas näher mit diesem Gegenstande beschäftigen, hier will ich nur anführen, dass man ziemlich zeitlich eine Differenz in der Grösse der Geschlechtsdrüsen beim Hühnchen finden kann.

Diese Grössendifferenz bezieht sich sowohl auf das Prominiren der Geschlechtsdrüsenanlage in das Coelom, sowie auf die Ausdehnung in proximo-distaler Richtung. Findet man eine solche Grössendifferenz, so darf man noch nicht gleich die Drüsen des

---

[1] Flemming: Amitotische Kerntheilung etc. Arch. f. mikr. Anat. Vol. 34, 1890. Vergleiche hierüber auch die Arbeiten von Fraise, Arnold, Beneden u. a. m.

betreffenden Embryo als Ovarium betrachten, in Anbetracht der später eintretenden Atrophie des rechtseitigen Ovariums; denn eine solche Differenz besteht auch zwischen dem rechten und linken Hoden.

Dass man nach der Mächtigkeit des Keimepithels einen Geschlechtsunterschied ziemlich zeitlich (etwa von der 80. bis 88. Brütstunde) constatiren könnte, und zwar in der Art und Weise, dass das Ovarium ein mächtigeres Keimepithel besitzt als der Hoden, kann ich nach meinen Untersuchungen nicht bestätigen. Ich finde eine sichere Geschlechtsdifferencirung beim Hühnchen von einer Länge von 2·3 *cm*, der Krümmung nach gemessen.

Semon gibt an, dass man das Geschlecht am fünften, spätestens am sechsten Tage bestimmen kann.

Alle solchen Angaben, mag es nun die Länge oder die Zahl der Brütstunden sein, sind nach meinen Erfahrungen nur approximativ zu nehmen.

Möchte man sich nach der Grösse der Drüsen richten oder nach der Mächtigkeit des Epithels, so könnte man das atrophirende Ovarium für den Hoden ansehen und umgekehrt beim linken Hoden noch im Zweifel sein, ob es sich nicht um das Ovarium handelt.

Es ist also nöthig, immer beide Drüsen eines Individuums zugleich zu untersuchen. Das bleibende Ovarium kann man dann in jenem angeführten Stadium von dem linken Hoden durch die mächtigere Proliferation des Oberflächenepithels unterscheiden.

Ich bespreche nun zunächst in kurzen Worten die Entwicklung der Ovarien.

Vom ursprünglichen Stadium ausgehend, in welchem beide Drüsen, Ovarium und Hoden, aus spärlichem Bindegewebe bestehen, in welches epitheliale Stränge eingelagert sind, welche noch reichliche Verbindungen zeigen mit ihrer Ursprungsstätte, dem Keimepithel, kann man bemerken, dass durch zahlreiche, an den Zellen ausgesprochene Theilungen, sich die ursprünglichen Stränge vergrössern und am Schnitte deshalb zahlreicher erscheinen.

Einen Zuwachs bekommt die Drüse (und das gilt auch für den Hoden) auch noch dadurch, dass sich im distalen Ende derselben immer neue Stränge vom Keimepithel anlegen.

Die Zellen, welche die Sexualstränge zusammensetzen, fangen aber alsbald an, in ihrem Aussehen und in ihrem Verhalten zu Farbstoffen sich anders auszunehmen als das Keimepithel. Die Zellen der Stränge und somit auch die Stränge selbst erscheinen blasser und färben sich weniger intensiv als das Keimepithel.

Dieses letztere ist auffällig mächtiger geworden als in jüngeren Stadien. Wo ein Sexualstrang mit dem Keimepithel im Zusammenhange steht, da findet man, dass die Zellen des Keimepithels noch eine Strecke weit ihren Charakter bewahren, langsam aber, jemehr in die Tiefe man vorschreitet das Aussehen der Zellen der Sexualstränge annehmen.

Schon im Stadium von 2·7*cm* Körperlänge findet man aber, dass sich an einzelnen Stellen Bindegewebszellen zwischen das Keimepithel und die Sexualstränge lagern. Aus dem Verhalten und der Lagerung der Bindegewebszellen geht deutlich jetzt schon hervor (Fig. 2), dass sich eine Trennung beiderlei epithelialer Formationen vorzubereiten beginnt.

Studirt man das athrophirende rechte Ovarium, so findet man, dass es im Wachsthum zurückbleibt. Dieses Zurückbleiben im Wachsthum wird zunächst dadurch verursacht, dass die Proliferation des Keimepithels, welche anfänglich bestanden hat, immer mehr und mehr aufhört, bis endlich das Epithel ganz einschichtig wird.

Dieses Verhalten des Epithels am rechtsseitigen Ovarium fällt, was die Zeit anbelangt, mit der auftretenden Trennung der starken Proliferation von der anfänglichen am linken Ovarium so fast zusammen. Die Grösse des rechten Ovariums, ebenso wie des rechten Hodens, wie schon oben angeführt, ist von Anfang an eine geringere und es bleibt noch bei 2·7*cm* Körperlänge beim Hühnchen das gleiche Verhältniss zwischen dem rechten und linken Ovarium, wenn man vom linken Ovarium das zum Abzug bringen möchte, was die verstärkte Proliferation geliefert hat.

Verfolgt man nun die weitere Entwicklung des linken Ovariums, so findet man, das die starke Proliferation immer deutlicher und deutlicher sich gegen die primäre abgrenzt und es bilden sich aus dieser secundären Proliferation jene Gebilde,

welchen man den Namen der Pflüger'schen Eischläuche und Eiballen beilegen kann. Eine Verbindung dieser Gebilde mit den Strängen der primären Proliferation (siehe Fig. 10) kann man höchstens nur noch nahe der Basis vorfinden und es liegen nun beiderlei Formationen von einander getrennt.

Studirt man eingehender die Epithelstränge der primären Proliferation (Sexualstränge), so findet man, dass dieselben durch das Bindegewebe immer mehr und mehr verdrängt werden.

Zwischen diesen Strängen wachsen aber mit dem Bindegewebe, welches nun bis an den oberflächlichsten Theil des Keimepithels reicht, stärkere Gefässe hinein.

Bornhaupt hält alle in der Keimdrüse auftretenden Lumina für Canälchen, in welche sich die Epithelstränge umgewandelt haben und sagt: „Die Wand dieser Canälchen besteht aus spindelförmigen Zellen . . .“

Bei der näheren Untersuchung erweisen sich aber einige dieser Canälchen mit cubischem Epithel ausgekleidet und diese kann man wohl für umgewandelte Epithelstränge ansehen umsomehr, als man Übergänge zwischen beiden Formationen nachweisen kann. Jene aber mit spindelförmigen Zellen ausgekleideten Räume lassen eine directe Verbindung mit Blutgefässen an einer Schnittserie erkennen.

Einige unter den Sexualsträngen erscheinen etwas dunkler gefärbt und bestehen aus protoplasmareicheren Zellen.

Das rechtseitige atrophirende Ovarium bleibt im Wachsthum immer mehr und mehr zurück. Das Epithel der Oberfläche ist ganz flach, ja noch flacher, als in jenem obenerwähnten Stadium. Die Epithelstränge zeigen dieselbe Beschaffenheit, wie jene des linken Ovariums.

Betrachtet man beide Ovarien zu einer Zeit, in welcher das rechte Ovarium im Wachsthum noch nicht sehr weit hinter dem linken zurückgeblieben ist, also beim Hühnchen etwa von 2·7—3*cm* Länge, so kommt man zu der Überzeugung, dass das, was hier rechterseits atrophiren soll, eigentlich den Namen Ovarium nicht verdient, da hier jene für das Ovarium charakteristischen Gebilde, Eischläuche und Eiballen, gar nicht angelegt sind. Das, was hier dem Schwunde anheim fällt, sind eigentlich nur jene Gebilde, denen man bei der linken Drüse den Namen

der Sexual- oder Segmentalstränge beilegt, also nur die cordons pleins und ein Theil der cordons tubulaires im Sinne van Beneden's.

Verfolgen wir nun schrittweise die Entwicklung des Hodens beim Hühnchen.

Dass die anfängliche Anlage dieselbe wie beim Ovarium ist, habe ich bereits gesagt. Im weiteren Verlaufe der Entwicklung wird sehr bald das Epithel auch am rechten Hoden, und zwar fast um dieselbe Zeit herum wie am rechten Ovarium niedriger, bis es ganz flach wird. Immer aber findet man, dass von ihm, auch wenn es bereits ganz flach geworden ist, Epithelstränge in die Tiefe wachsen, es „wandern" aber nicht nur „Ureier und Ureiernester in die Epithelzapfen ein", wie Semon angibt.

Am linken Hoden bleibt das Epithel constant höher als am rechten. In jener Zeit nun, in welcher die Scheidung der primären von der secundären Proliferation am Ovarium fällt (3—5 *cm* Körperlänge), findet man auch beim linken Hoden, trotzdem, dass das Epithel mächtig ist, eine sehr geringe Proliferation in die Tiefe, ja eine geringere wie am rechten Hoden desselben Embryo.

Dieses verdickte Epithel kann ich auch noch als einzelne Inseln am linken Hoden beim Hühnchen von 5·5—7 *cm* Länge, zuweilen noch später nachweisen, und zwar als Inselchen von geringerer oder grösserer Ausdehnung.

Auf diese Stadien beziehen sich wahrscheinlich die Angaben von Waldeyer und Semon, welche von hie und da vorkommender Verdickung des Epithels auch am Hoden sprechen.

Bei der weiteren Entwicklung des Hodens findet man noch lange spärliche Stränge mit dem Oberflächenepithel im Zusammenhange und kann daraus auch noch auf ihre Herkunft von jenem Epithel auch in diesen vorgerückten Stadien schliessen. Ein solches Verhalten kommt bei den Säugethieren nicht vor.

Das Auffälligste ist nun, dass das Epithel nur an dem linken Hoden sich so lange mächtig erhält, ja in manchen Fällen bei den Hoden von Hühnchen um 3 *cm* Länge herum mächtiger als in den jüngeren Stadien sich zeigt.

Erwägt man nun, dass beide Hoden beim Hühnchen zur vollen Entwicklung gelangen und man dennoch bei ihrer

Entwicklung Differenzen vorfindet, welche ganz analog denen am Ovarium sind, so wird man sicher zu dem Schlusse gelangen, dass man das hohe Epithel nur an jenem Hoden, welcher der Lage nach dem zur vollen Ausbildung gelangenden Ovarium entspricht, als einen Anklang auf die Entwicklung eines Ovariums ansehen kann. Es scheint, um bildlich zu sprechen, dass die Drüse in diesen Stadien noch nicht entschieden ist, welchen weiteren Weg der Entwicklung einzuschlagen.

Vergleicht man die Figur 2 mit der bei etwas schwächerer Vergrösserung gezeichneten Figur 3, so findet man, dass in der That im Princip kein Unterschied zwischen dem atrophirenden Ovarium und dem der Lage nach ihm entsprechenden Hoden besteht.

Wären nun diese beiden Drüsen ohne den Zusammenhang mit den linksseitigen gezeichnet, man wäre nicht im Stande anzugeben, welches Ovarium und welches der Hoden ist; man würde beide Drüsen für Hoden halten.

Zwischen den linkseitigen Drüsen besteht aber im Princip ebenfalls kein Unterschied; beiderseits sind im Innern der Drüse epitheliale Stränge und das Oberflächenepithel verdickt.

Diese anatomischen Verhältnisse zeigen nun auf das deutlichste, wie ich es bereits bei den Säugethieren besprochen habe, darauf hin, dass Ei- oder Pflüger'sche Schläuche mit den Samencanälchen keine absolut homologe Bildungen sind.

Die Figuren 2, 3 und 10 zeigen auf das deutlichste, dass die Hodencanälchen den Sexualsträngen des Ovariums entsprechen, und dass die Pflüger'schen Eischläuche spätere Bildungen sind.

Bemerkenswerth ist Bornhaupt's Auffassung des Ovariums beim Hühnchen: „Meine Beobachtungen über die Entwickelung der Geschlechtsdrüsen beim Hühnchen stimmen aber mit den von Valentin und Remak gemachten Beobachtungen so ziemlich überein. Unverkennbar sind auch von ihnen die Zellbalken gesehen worden, welche im Hoden zu Samenkanälchen, im Eierstocke aber keineswegs, wie die genannten Forscher meinen, zum Follikelinhalt, sondern zunächst zu Bestandtheilen des Hilusstroma werden."

Es sind gerade beim Hühnchen die Verhältnisse so klar, dass sie Bornhaupt mit der unvollständigen damaligen Technik im Princip hat ganz gut zu erkennen vermocht.

Unter den Säugethieren habe ich zunächst die Reihe der Schweinembryonen vervollständigt und dann eine ziemlich vollständige Reihe von Schafembryonen der Untersuchung unterzogen.

Die Anfangsstadien der Geschlechtsdrüsenentwicklung gestalten sich beim Schafe ebenso wie ich bereits (l. c.) für Schweinsembryonen beschrieben habe und entsprechen, wie aus folgender Beschreibung folgen wird, den Verhältnissen beim Hühnchen.

Bei Schafembryonen von annähernd 5 *mm* Länge (vom Scheitel zum Schwanz direct gemessen ohne Berücksichtigung der Krümmung) finde ich die Anlage der Geschlechtsdrüsen leicht in das Coelom prominirend. Dieses Hervorragen wird verursacht durch eine stärkere Anhäufung von Bindegewebszellen, welche sich auch weiter etwas ventral zieht, als die Erhebung der Geschlechtsdrüsenanlage reicht. (Vergleiche das beim Hühnchen Angeführte.)

Das Keimepithel ist verdickt, aber überall noch gegen den Bindegewebshügel scharf begrenzt.

An Schnitten, an denen die anliegende Wand eines Glomerulus, welche hier eben gelagert sind, etwas schief getroffen ist, kann es den Anschein haben, als ob die Epithelzellen der Glomeruluswand ohne Grenze in jenes dichtere Bindegewebe übergehen würden. Auf diesen Gedanken, dass dieses verdichtete Gewebe, welches den Hügel der Geschlechtsdrüsenanlage bildet, vom Epithel des Glomerulus, etwa im Sinne Semon's stammt, könnte man umsomehr geführt werden, als die Bindegewebszellen protoplasmareich sind und sich ebenfalls ziemlich stark, den Epithelien ähnlich, färben.

Nebstdem ist dieses verdichtete und etwas modificirte Gewebe durch capillare Blutgefässe an vielen Stellen sozusagen in Stränge zerlegt, welche epithelialen Zellsträngen sehr ähnlich aussehen. Man findet aber an jedem Schnitte, welcher nur etwas dünn ist und den Glomerulus senkrecht zu seiner Kapsel trifft, dass die Epithelien seiner Wand sich stets scharf gegen jenes verdichtete Gewebe abgrenzen. Diese Epithelien sind ferner an diesen Stellen ganz flach und nie habe ich an ihnen eine Andeutung einer Proliferation wahrnehmen können.

Da nun die Geschlechtsdrüsenanlage sich in diesen Stadien in die Länge über zwei bis drei Glomeruli hinzieht, so kann man an einer und derselben Schnittreihe das beschriebene Verhalten controliren.

Weiters spricht für die bindegewebige Natur dieses verdichteten Gewebes auch der Umstand, dass man den allmäligen Übergang der Bindegewebszellen in die Zellen des verdichteten Hügels sehen kann, besonders an jenen Stellen, an denen dieses verdichtete Gewebe, indem es sich weiter ventral zieht, in gewöhnliches Bindegewebe übergeht.

Ziemlich zeitlich verstreicht die scharfe Begrenzung des Keimepithels gegen jenes eben beschriebene Gewebe. Ich finde dieses bei einem 6·5*mm* langen Embryo. Die Proliferation tritt hier auch in Form von Strängen, aber wegen der soeben beschriebenen Beschaffenheit des Stromagewebes ist es äusserst schwer, einzelne Stränge zu unterscheiden. An äusserst dünnen Schnitten kann man kaum die strangförmige Anordnung der Epithelproliferation nachweisen, aber an nur etwas dickeren (circa 0·01 *mm*) tritt die strangförmige Proliferation schon ziemlich deutlich hervor, besonders an nur in Alkohol conservirten Embryonen, wo sich beide Gebilde, die Epithelien sowohl, wie das Stromagewebe, stärker retrahirt haben. An solchen Präparaten orientirt, wird man diese Anordnung überall im Stande sein nachzuweisen.

Es ist ja auch anderweit bei morphologischen Untersuchungen bekannt, dass nicht immer der dünnste Schnitt auch der beste ist, wenn es sich um Übersicht oder Orientirung handelt.

Es sind wohl die Verhältnisse bei Säugethierembryonen bei weitem nicht so klar wie beim Hühnchen, da, wenigstens an meinen Präparaten, bei den Säugethieren beiderlei Zellarten, was ihr Aussehen anbelangt, nur sehr wenig von einander auch noch in späteren Stadien in den Geschlechtsdrüsen abweichen.

Bei der weiteren Entwicklung finde ich eine solche Durchwachsung des Stroma mit den Epithelsträngen, wie ich eine solche in meiner früheren Abhandlung über diesen Gegenstand von einem Schweinembryo l. c. Taf. III, Fig. 40, abgebildet habe.

Dieser Vorgang kann später das Aussehen bieten, als ob sich die Epithelstränge aus dem Stroma, und zwar, wie viele

Autoren angeben, in dem ganzen Stroma zu gleicher Zeit herausdifferenziren möchten. Es ist aber diese scheinbare Differenzirung dadurch vorgetäuscht, dass das Bindegewebe, welches, wie oben beschrieben, aus protoplasmareichen Zellen bestand, mehr und mehr das Aussehen eines gewöhnlichen Bindegewebes annimmt und nun kann man die Epithelstränge immer deutlicher und deutlicher sehen. Es ist also das Herausdifferenziren höchstens in diesem Sinne zu verstehen.

Im Hoden nimmt das Bindegewebe früher und in höherem Maasse das gewönliche Aussehen an und es ist deshalb auch der Hoden zeitlicher zu unterscheiden. Aber auch noch in dieser Zeit in welcher man beim Hoden das concentrisch unter dem Epithel gelagerte Bindegewebe als eine zusammenhängende Schichte unterscheiden kann (beim Schafe z. B. bei 2·3*cm*, ja noch bei 2·8*cm* Länge, der Krümmung nach), kann man immer Stränge von Epithelzellen nahweisen, welche noch mit dem Oberflächenepithel zusammenhängen. Schliesslich werden auch diese zurückgebliebenen Brücken vom Epithel abgeschnitten und man findet bei Säugethieren (hier speciell bei den untersuchten Thieren) keine Verbindung mehr zwischen den Strängen im Stroma, welche die Anlage der Samencanälchen bilden und zwischen dem Oberflächenepithel.

Zugleich mit dieser Bildung der Albuginea lagern sich stärkere, vom Hilus kommende Blutgefässe in Netzen in dieselbe ein und completiren die Trennung des Epithels an der Oberfläche des Hodens von den Samencanälchen.

In dem etwas höheren Epithel an der Oberfläche des Hodens konnte ich in späteren Stadien bei Schafembryonen hie und da Inselchen auffinden, in deren Bereiche das Epithel beträchtlich höher ist als in jüngeren Stadien. Man kann da auch grosse Zellen nachweisen, welche mit den umliegenden Epithelien sozusagen rudimentäre Follikel darstellen, wie ich es constant in so grosser Ausdehnung im Epithel von Katzenembryonen vorgefunden habe.

Um ein concretes Beispiel zu geben: Das Epithel ist von dieser erwähnten Beschaffenheit noch bei Schafembryonen von 6·5 *cm* Körperlänge, und ist um diese Zeit höher als bei denen von 3*cm* Körperlänge.

Es ist meiner Meinung nach nicht nöthig, dass man ein solches Verhalten des Epithels am Hoden bei allen Embryonen und bei allen Säugern nachweist (ich habe es bei allen von mir untersuchten Thieren vorgefunden), und dann auch immer an gleicher Entwicklungsstufe, um darin einen Anklang an die Bildung des Ovariums zu finden. Ich glaube, dass morphologisch diese Thatsache, auf die Befunde beim Hühnchen gestützt, wichtig genug ist, um hervorgehoben zu werden.

Übergeht man nun zur Betrachtung des Ovariums, so sei hervorgehoben, dass hier ein ganz deutlicher Unterschied zwischen den Epithelsträngen (Sexualsträngen) und den Stromazellen später als beim Hoden eintritt. Die anfängliche Entwicklung dieser Stränge ist dieselbe wie der Samencanälchen. Zugleich mit den Veränderungen im Aussehen der Bindegewebzellen des Stroma zeigt auch die Lagerung derselben ein analoges Verhältnis wie beim Hoden bei der Anlage der Albuginea.

Es ist aber beim Ovarium zu erwähnen, dass zunächst mehr Verbindungen der zur Abschnürung gelangenden Sexualstränge mit dem Oberflächenepithel bestehen bleiben. Man findet beim Ovarium, dass bei schwacher Vergrösserung auch eine lichtere Zone der Lage nach der Albuginea des Hodens entsprechend auftritt. Sie liegt nur etwas tiefer und es erscheint demnach das Epithel stärker. Untersucht man diese Stelle näher, so findet man, dass das Epithel stellenweise auch nur einschichtig ist, stellenweise aber findet man Zellstränge und Zellhaufen mit dem Epithel in Verbindung in diese Bindegewebeschichte eingelagert. (Vergl. Fig. 6 von einem Schweinembryo.)

Auch die Vertheilung der gröberen Blutgefässe schlägt den nämlichen Gang ein wie beim Hoden.

Im Schafovarium ist die Zahl der so vom Oberflächenepithel stammenden Stränge eine ziemlich geringe. Im Centrum der Drüse stehen diese Stränge dicht gedrängt, so dass sie für einen selbstständigen Körper imponiren, an dessen Peripherie man noch manche freiliegende Stränge sehen kann.

Je älter das Ovarium wird, umso deutlicher zeigt sich der Unterschied der späteren von der anfänglichen Proliferation. Ich bemerke ausdrücklich, dass man diese Stränge (Sexualstränge)

ganz deutlich bereits zu unterscheiden vermag, ohne dass nur eine Andeutung des Hereinwachsens von der Urniere zu entdecken wäre.

In der beigelegten Tafel habe ich eine Reihe von Ovarien zeichnen lassen von Schweinembryonen (Fig. 6—9), um den Vorgang und das Verhältniss der anfänglichen und der späteren Proliferation zu demonstriren. Ich habe dazu dieses Object gewählt, weil hier die Verhältnisse sehr klar vorliegen.

Vor die Fig. 6 ist die Fig. 40, Taf. III meiner früheren Abhandlung zu setzen, welche, das indifferente Stadium vorstellend, den Ausgangspunkt abgeben kann.

Vom Menschen habe ich bisher nur von Embryonen von 4·4, 6·5, 15·5 und 22*cm* Körperlänge die Ovarien zu untersuchen Gelegenheit gehabt. Ich führe hier nur die Stadien an, bei denen die Drüsen ganz gut conservirt angetroffen wurden.

Was ich bei diesen Embryonen angetroffen habe, stimmt mit den Befunden bei Thieren überein. Differenzen, welche sich ergeben, sind von gar keiner principiellen Bedeutung. Zu bemerken ist noch, dass die Sexualstränge im menschlichen Ovarium noch lange, nachdem sich eine Bindegewebsschichte der Albuginea des Hodens entsprechend angelegt hat, mit dem Pflüger'schen Schläuchen an vielen Stellen im Zusammenhange bleiben. Dieser Zusammenhang wird aber schliesslich auch ganz gelöst.

Die Zahl der Sexualstränge ist, wie ich auch bereits hervorgehoben habe, eine geringe.

An der Abgrenzung der Sexualstränge von den Pflüger'schen Strängen, welche beim Menschen zu einer sehr starken Ausbildung gelangen, betheiligen sich auch Blutgefässe in der bei Schafembryonen näher beschriebenen Art und Weise.

Da nun die spätere Proliferation, welche hier auch nur einzig und allein zur Bildung von Follikeln und Eiern führt, sehr mächtig wird, so findet man auch in diesen Theilen stärkere Blutgefässe (Fig. 12).

Sollte ich nun kurz meine Vorstellung über die Deutung der einzelnen Theile der Geschlechtsdrüsen geben, so möchte ich sagen: Käme alles bei Säugethieren (inclusive Mensch) und

Hühnchen (vielleicht für die Vögel überhaupt giltig) zur vollen Ausbildung, so würde daraus eine hermaphroditische Drüse resultiren, welche im Innern den Hoden und an seiner Oberfläche den Eierstock zeigen würde, wie ja solche Verhältnisse bei niederen Thieren beschrieben sind.

Verfolgt man nun schrittweise die Entwicklung der Geschlechtsdrüsen, so glaube ich nicht fehlzugehen, wenn ich annehme, dass zunächst eine Drüse gebildet wird, welche an epithelialen Elementen nur jene der primären Proliferation enthält. Es ist diese Auffassung insofern verschieden von jener Egli's, als dieser hier schon vom Hoden spricht und man nur sagen kann: Wird die secundäre Proliferation abgeschwächt oder gar unterdrückt, so entwickelt sich diese Drüse zu Hoden; tritt sie mächtig auf, so resultirt das Ovarium, indem zugleich die Epithelstränge der primären Proliferation zumeist atrophiren oder andere Bahnen bei der Entwicklung einschlagen als ihre Homologa im Hoden, die Samencanälchen.

Es sind also die Zellen, aus denen das Sperma entsteht, Abkömmlinge jener aus der anfänglichen Proliferation des Keimepithels entsprungenen Zellen, also beim Betrachten der Ontogenie dieser Thiere die älteren; jene Zellen, deren Abkömmlinge das Eichen liefern, sind ontogenetisch die jüngeren.

Erklärung der Abbildungen.

Allgemein giltige Bezeichnungen.

Nna. = Nebennierenanlage.
mes. = Mesenterium.
Oe. = Oberflächenepithel der Geschlechtsdrüsen.
A = Aorta.
Urn. = Urniere.
Gl. = Wand des Urnierenglomerubus.
S. = solide Zellstränge (Segmentalstränge, Sexualstränge).
KL = Körperlänge, der Krümmung nach gemessen.

Fig. 1. Die ersten Anfänge der Proliferation des Coelom epithels zur Bildung der Nebenniere von einem Schafembryo 5 *mm* Körperlänge ohne Rücksicht auf Krümmung gemessen.

Fig. 2. Ovarien eines Huhnembryo von 2·7 *cm* Körperlänge der Krümmung nach gemesssen. Rechterseits das atrophirte Ovarium, dessen Oberflächenepithel ganz niedrig ist; linkerseits das sich weiter entwickelnde Ovarium, dessen Oberflächenepithel eine starke Proliferation zeigt und von den Strängen der anfänglichen Proliferation durch Bindegewebe ziemlich isolirt erscheint, obwohl man noch hie und da Verbindungen zwischen beiden sehen kann. Projicirt bei Oc. III, Obj. 4, Reichert. Detail bei stärkerer Vergr. eingez.

Fig. 3. Hoden eines Huhnembryos von 4·8 *cm* Körperlänge der Krümmung nach gemessen. Der rechtsseitige Hoden ist schief geschnitten, weil bei den Hunden die Längsachsen distalwärts convergiren, und wenn man den einen (und das ist hier der linke) gerade quer trifft, so erscheint der andere schief geschnitten. Aus

diesem Grunde erscheint hier der rechtsseitige Hoden grösser. Bei der Durchmusterung der ganzen Serie erweist sich aber gerade das Gegentheil. Das Oberflächenepithel verhält sich ebenso wie bei den Ovarien der Fig. 2. Obwohl beide Hoden bleibende Organe sind, ist nur an jenem das Epithel höher, welcher der Lage nach jenem Ovarium entspricht, welches sich weiter entwickelt. Proj. Oc. I, Obj. 4. Reichert.

Fig. 4. Die Geschlechtsdrüsenanlage und die Anlage der Nebenniere eines Huhnembryo von 1·7 *cm* Körperlänge, der Krümmung nach gemessen. Das Oberflächenepithel proliferirt in das Stroma in Form von Strängen. Diese hängen mit der Nebennierenanlage zusammen. Die Nebennierenanlage kann man noch etwas gegen das Mesenterium verfolgen, auf welches noch das zwar einschichtige, aber aus cubischen, sich weiter abflachenden Zellen bestehende Epithel sich weiter zieht.

Fig. 5 ist bei stärkerer Vergrösserung das histologische Detail aus der Fig. 6 der Stelle *a*. Das Oberflächenepithel ist stellenweise einschichtig, es proliferirt etwas in die Tiefe. Diese Proliferation ist an den meisten Stellen getrennt von den soliden Epithelsträngen (Sexualsträngen), welche ihr Entstehen der anfänglichen Proliferation verdanken, durch parallel zur Oberfläche gelagerte Bindegewebezellen. In den soliden Zellsträngen kommt hie und da eine grosse blasse Zelle *b* vor.

Fig. 6. Ovarium eines Schweinembryo von 3·3 *cm* Körperlänge, der Krümmung nach gemessen. Das Oberflächenepithel zeigt eine Proliferation, welche bei Durchmusterung einer vollständigen Schnittserie noch an mancher Stelle mit den epithelialen Strängen der primären Proliferation zusammenhängt. Im Hilus der Drüse ist das Bindegewebe verdichtet, analog dem Corpus Highmori des Hodens. Diese Drüse ist etwas schief getroffen und erscheint deshalb grösser als jene in Fig. 7. Proj. Oc. I, Obj. 4. Reichert.

Fig. 7. Ovarium eines Schweinembryo von 5 *cm* Körperlänge nach der Krümmung. Zeigt dieselben Verhältnisse wie Fig. 6, nur ist die oberflächliche Proliferation eine stärkere und ihre Verbindung mit den Strängen der anfänglichen Proliferation bei Durchmusterung einer Schnittserie eine seltenere als bei dem vorhergehenden Präparate. Die Sexualstränge haben nicht

zugenommen. Im Hilus der Drüse ist das verdichtete Bindegewebe, von welchem in der Fig. 6 als des Analogon des Corpus *H.* Erwähnung gemacht ist, noch mehr ausgebildet. In späteren Stadien schwindet diese Verdichtung immer mehr und mehr. Proj. Oc. I, Obj. 4. Reichert.

Fig. 8. Ovarium eines Schweinembryo von 7·2*cm* Körperlänge nach der Krümmung. Projicirt bei derselben Vergrösserung wie Fig. 6 und 7. Die Proliferation des Oberflächenepithels ist eine bedeutend stärkere, die Trennung der Corticalis und der Medullaris eine ganz deutliche. Die Sexualstränge haben nicht zugenommen, wohl aber das Bindegewebe. Blutgefässe *(c)* bilden hier sozusagen ein continuirliches Geflecht zwischen den Strängen der primären und jenen der späteren Proliferation. Eine Andeutung dieser Vertheilung der Blutgefässe kann man schon in Fig. 6 und 7 wahrnehmen.

Fig. 9. Ovarium eines 13*cm* langen Schweinembryo (nach der Krümmung). Diese Figur ist projicirt bei schwächerer Vergrösserung, weil das Bild zu gross ausgefallen wäre, nämlich Oc. III, Obj. 1, bei eingezogenem Tubus. Das Detail mit Obj. 4 eingezeichnet. Hier kann man bereits die epitheliale oberflächliche Wucherung, welche durch das Bindegewebe in einzelne Abschnitte getheilt ist, sicher als Pflüger'sche Eischläuche erkennen. Die Zellstränge der anfänglichen Proliferation sind im Vergleich zum Bindegewebe nur spärlich. Stärkere Blutgefässäste sind ebenfalls zwischen den beiden Proliferationen gelagert.

Fig. 10. Ovarien eines Hühnchens von 5 *cm* Körperlänge (der Krümmung nach), *a* das linke weiter sich entwickelnde (siehe Fig. 2). Die Zellstränge und Zellhaufen der späteren Proliferation, welche schon deutlich die Pflüger'schen Eischläuche vorstellen, sind von den Strängen der primären Proliferation durch Bindegewebe ganz getrennt. Jene Stränge der primären Proliferation, welche die Medullaris der Drüse vorstellen, sind blass und durch Bindegewebe bedrängt. Einige unter ihnen haben sich zu Canälchen umgestaltet *k*, einige nicht zahlreiche heben sich durch dunklere Färbung von der Umgebung ab. Vom Hilus her sind viele Gefässe in die Substanz der Drüse hineingewachsen. Dieses gilt für beide Drüsen. Die rechtseitige Drüse ist kleiner, besteht nur aus

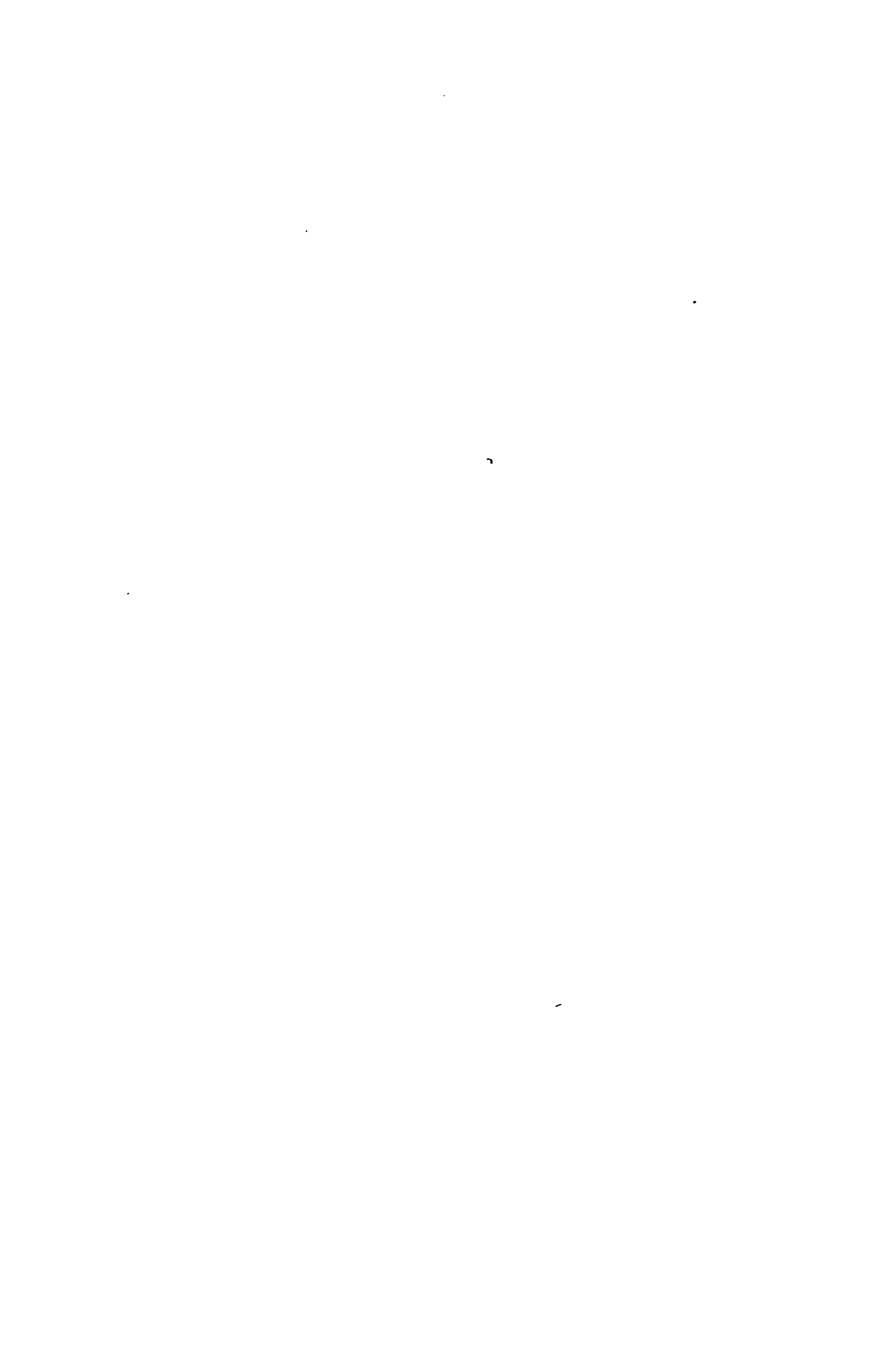
Strängen der anfänglichen Proliferation und zeigt an der Oberfläche statt der mächtigen späteren Proliferation nur flache Epithelzellen. Sie hat, wie auch schon in jüngeren Stadien ganz das Aussehen des Hoden (conforma Fig. 2—3). Bei *g* ein Ganglion. Proj. Oc. I, Obj. 4. Reichert. Detail bei stärkerer Vergrösserung.

Fig. 11. Ovarium eines Huhnembryo von 2·7 *cm* Körperlänge. Das Verhältniss der anfänglichen zur späteren Proliferation wie in Fig. 2. Die Nebennierenanlage hängt noch durch mehrere Stränge mit den Sexualsträngen des Ovariums zusammen (in der Figur ist nur ein Strang Nnstr.), welcher diese Verbündung herstellt, gezeichnet.

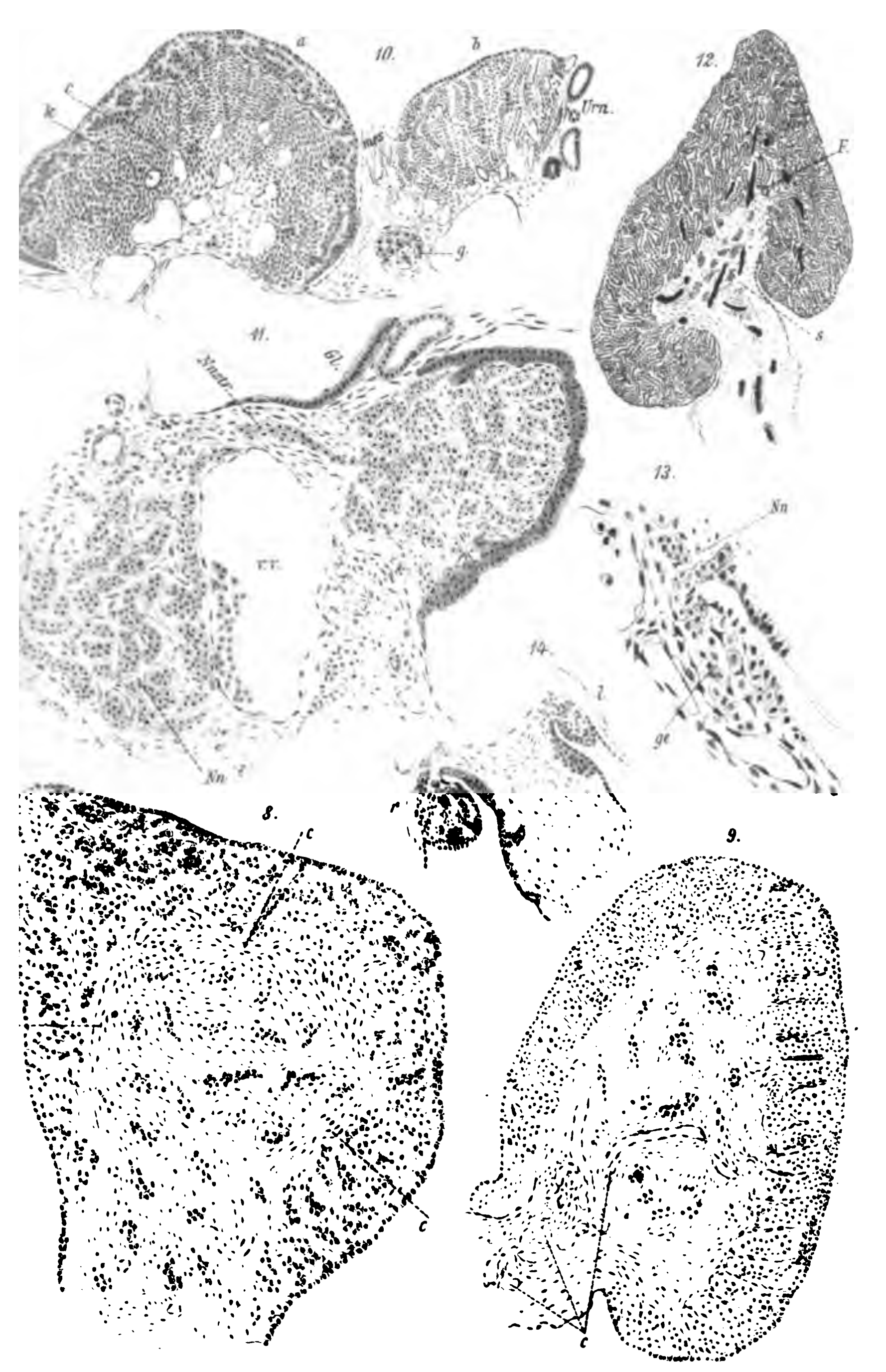
Fig. 12. Ovarium eines menschlichen Embryo von 22 *cm* Körperlänge. Die Pflüger'schen Schläuche bilden die Hauptmasse des Ovarium aus. In der Medullaris sind die beim Menschen zur spärlichen Entwicklung gelangenden Epithelstränge der primären Proliferation. Sie sind fast ganz isolirt von den Pflüger'schen Schläuchen, sie hängen aber doch hie und da mit ihnen zusammen. Einige kleine Follikel sind bereits entwickelt *(F)*. Schwarz sind die Blutgefässe gezeichnet. Proj. Oc. II, Obj. 1. *V. v.* = vena vertebralis.

Fig. 13. Huhnembryo von 1·6 *cm* Körperlänge. Der Schnitt ist vom hintersten Ende der Geschlechtsdrüsenanlage *(ge)* genommen. um zu zeigen, dass die Nebenniere nicht nur vor der Geschlechtsdrüsenanlage angelegt wird, sondern ziemlich lange sich gleichen Schrittes mit der Geschlechtsdrüse entwickelt.

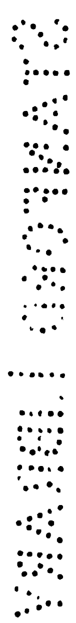
Fig. 14. Huhnembryo von 1·8 *cm* Körperlänge. An den Geschlechtsdrüsenanlagen (*l* = linke, *r* = rechte) ist es noch nicht möglich mit Sicherheit das Geschlecht zu erkennen. Eine starke Wucherung des Epithels kann man auch an der Radix mesenterii (dem häufigen Sitz verschiedener Geschwulstbildungen) vorfinden, hier besonders linkerseits stark entwickelt. Auch in späteren Stadien kann man am Mesenterium die Zeichen der stattgehabten Proliferation sehen in Form von Herden von Epithelzellen, zum Theile mit dem Coelomepithel zusammenhängend (wie man an der rechten Seite des Mesenteriums in der Figur sehen kann), oder auch isolirt, ohne jeden Zusammenhang.




1.
Nna
A
Oe
mes
2.
mes
Urn
A.
Oe
3.
Oe
Urn
A.
mes
5.
Oe
4.
Oe
b
s
A.
nn
Gl.
7.
6.
a
c
c
s



Lith. Anst v Th. Bannwarth, Wien.



X. SITZUNG VOM 24. APRIL 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft II—III (Februar bis März 1890) des XI. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung des Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau, unter dem Titel: „Die Arterien des verlängerten Markes vom Übergang bis zur Brücke.“

Das w. M. Herr Hofrath v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium begonnene und im Laboratorium des Herrn Prof. Pohl an der k. k. technischen Hochschule in Wien zu Ende geführte Arbeit: „Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins“, von Dr. H. Strache.

Der Vorsitzende, Herr Hofrath Prof. J. Stefan, überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über elektrische Schwingungen in geraden Leitern“.

Herr Dr. Ernst Lecher in Wien überreicht eine Arbeit, betitelt: „Studie über elektrische Resonanzerscheinungen“.

Der Secretär, w. M. Ed. Suess, bespricht die vorläufigen Ergebnisse von Studien, welche von dem k. u. k. Linienschiffs-Lieutenant L. v. Höhnel, von Prof. F. Toula und dem Vortragenden über gewisse Theile des östlichen Afrika gemacht worden sind, und welche demnächst in einer für die Denkschriften bestimmten Abhandlung unter dem Titel: „Grundzüge des Baues des östlichen Afrika“ der kais. Akademie vorgelegt werden sollen.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Zapałowicz, H., Roślinna szata gór Pokucko Marmaroskich. (Pflanzendecke der Pokutisch-Marmaroscher Karpathen.) Krakau, 1889; 8°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. V. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

XI. SITZUNG VOM 8. MAI 1890.

Seine Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter setzt die kaiserliche Akademie mit hohem Erlasse vom 25. April l. J. in Kenntniss, dass Seine kaiserliche Hoheit der durchlauchtigste Herr Erzherzog-Curator in der diesjährigen feierlichen Sitzung am 21. Mai erscheinen und dieselbe mit einer Ansprache eröffnen werde.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der oberösterreichischen Statthalterei vorgelegten Tabellen und graphischen Darstellungen über die Eisbildung auf der Donau während des Winters 1889/90 in den Pegelstationen Aschach, Linz und Grein.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner in Wien übersendet eine Arbeit: „Beobachtungen, betreffend die elektrische Natur der atmosphärischen Niederschläge", von den Herren J. Elster und H. Geitel, Oberlehrern am herzoglichen Gymnasium zu Wolfenbüttel.

Herr Prof. Dr. G. Haberlandt übersendet eine im botanischen Institute der k. k. Universität zu Graz ausgeführte Arbeit, betitelt: „Die Reservestoffbehälter der Knospen von *Fraxinus excelsior*", von Herrn Ferdinand Schaar.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Zur Theorie einer Gattung windschiefer Flächen", von Prof. A. Sucharda an der k. k. Staatsmittelschule in Tabor.

2. „Über Plancurven vierter Ordnung vom Geschlechte Eins“, von Prof. W. Binder an der Landes-oberrealschule in Wiener-Neustadt.

Ferner legt der Secretär eine von Herrn H. Prohazka in Buchberg behufs Wahrung der Priorität eingesendete Mittheilung: Beschreibung und Zeichnung seiner Erfindung einer hydraulisch-atmosphärischen Maschine vor.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak berichtet über eine Arbeit des Herrn Prof. C. Dölter in Graz: „Versuche über die Löslichkeit der Minerale“.[1]

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Herrn Regierungsrathes Prof. Dr. F. Mertens in Graz, betitelt: „Die Invarianten dreier quaternären quadratischen Formen“.

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Abhandlung von Dr. J. M. Eder, Director der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien: „Über das sichtbare und ultraviolette Emissionsspectrum schwach leuchtender verbrennender Kohlenwasserstoffe (Swan'sches Spectrum) und der Oxyhydrogenflamme (Wasserdampfspectrum)“.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsoberrealschule im II. Bezirk von Wien: „Neue Eiweissreactionen“, von C. Reichl.

Das c. M. Herr Prof. A. Schrauf in Wien überreicht folgende Mittheilung: „Über die thermische Veränderung der Brechungsexponenten des prismatischen Schwefels“.

Herr Prof. Dr. Franz Toula überreicht eine Arbeit des Herrn G. N. Zlatarski in Sofia, welche betitelt ist: „Ein geologischer Bericht über die Srednja Gora zwischen den Flüssen Topolnica und Strema“.

XII. SITZUNG VOM 16. MAI 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1890) des 99. Bandes, Abtheilung III, der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Prof. E. Hering übersendet eine im physiologischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie ausgeführte Arbeit von Prof. Dr. J. Singer und Dr. E. Münzer, betitelt: „Beiträge zur Anatomie des Centralnervensystems, insbesondere des Rückenmarkes“.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer in Wien überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz: „Über die Constitution einiger Derivate des Cyanamids“, von Alois Smolka.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer übersendet eine Abhandlung: „Über einen arithmetischen Satz des Herrn Charles Hermite“.

Herr Prof. Dr. Otto Stolz in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Die Maxima und Minima der Functionen von mehreren Veränderlichen“.

Herr Prof. Dr. Veit Graber in Czernowitz übersendet eine Abhandlung: „Vergleichende Studien am Keimstreif der Insecten“.

Der Secretär legt eine eingesendete Arbeit von Dr. Max Blanckenhorn in Cassel, betitelt: „Das marine Miocän in Syrien“, vor.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Friedrich Jünnemann in Hietzing vor, welches die Aufschrift führt: „Abhandlung über den chemisch reinen flüssigen Kohlenstoff, seine Bereitungsweise und seine Eigenschaften“.

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Arbeit des Herrn Leopold Schneider, Adjunct am k. k. Probiramte in Wien, unter dem Titel: „Studien über chemisch-gebundenes Wasser (Hydratwasser, Krystallwasser)“.

Ferner überreicht Herr Prof. Loschmidt eine Arbeit aus dem Laboratorium der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, von Herrn Alexander Lainer, betitelt: „Ein neues wasserfreies Goldchloridkalium“.

Herr Prof. Dr. Franz Toula berichtet über eine Anzahl von Säugethierresten, welche ihm von Seite des Dr. Halil Edhem Bey in Constantinopel zur Verfügung gestellt worden sind.

Herr Prof. Dr. Franz Toula macht eine vorläufige Mittheilung über einige bei Gelegenheit einer Studienexcursion an die untere Donau (zwischen Orsova-Neu Moldava einer- und Golubac abwärts andererseits) gemachte geologische Beobachtungen.

Herr Dr. Ernst Lecher überreicht eine Arbeit: „Über die Messung der Dielektricitätsconstanten mittelst Hertz'scher Schwingungen“.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. VI. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.



XIII. SITZUNG VOM 6. JUNI 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1890) des 99. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte, ferner das Heft IV (April 1890) des XI. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet zwei Abhandlungen.

1. „Ein Beitrag zur Constitution der Niveaulinien", von Dr. Paul Czermak, Privatdocent an der k. k. Universität in Graz.
2. „Der freie Fall, berechnet aus dem Gravitationsgesetze", von Dr. Alois Walter.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Adolf Weiss in Prag übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Weitere Untersuchungen über die Zahlen- und Grössenverhältnisse der Spaltöffnungen mit Einschluss der eigentlichen Spalte derselben".

Das c. M. Herr Prof. Rich. Maly übersendet eine Abhandlung: „Über das Orceïn", von Karl Zulkowski, Prof. an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag und Karl Peters, Assistenten daselbst.

Herr Prof. Dr. G. Haberlandt in Graz übersendet eine Arbeit, betitelt: „Zur Kenntniss der Conjugation bei *Spirogyra*".

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet eine Mittheilung: „Über die Giftigkeit der bösartigen Geschwülste (Krebse)".

Von Herrn Dr. Geiza Bukowski ist ein vorläufiger Reisebericht aus Kleinasien, ddo. Bulatly, 8. Mai 1890 eingelangt.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Die Projectionen des Pentagon-Dodekaëders", von Herrn Julius Mandl, k. u. k. Genie-Oberlieutenant in Jaroslau.
2. „Bericht über die Gravitation, sowie auch über die wahre Lage und Bewegung der Erde", von Herrn Ludwig Horkaý in Josefstadt (Böhmen).

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von einem Anonymus vor, welches angeblich eine Mittheilung über eine pflanzenphysiologische Frage enthält und das Motto trägt: „*Evidentiae sunt*".

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner gibt im Anschlusse an seine „Untersuchungen über die Organisation der vegetabilischen Zellhaut" (Sitzber. 1886) ein vorläufiges Resumé über seine „Studien, betreffend die Elementargebilde der Pflanzenzelle".

Das w. M. Herr Hofrath Prof. A. Winckler überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über den Multiplicator der Differentialgleichungen erster Ordnung". I.

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Caruel Theodoro, Filippo Parlatore. Flora Italiana. (Fortsetzung). Vol. VI—IX. Firenze, 1884—1890; 8°.

Darapsky L., Las Aguas Minerales de Chile. (Preisschrift). Valparaiso, 1890, 8°.

Miller-Hauenfels A. v., Der mühelose Segelflug der Vögel und die segelnde Luftschifffahrt als Endziel hundertjährigen Strebens. Wien, 1890; 8°.

XIV. SITZUNG VOM 12. JUNI 1890.

Frau Melanie von Zepharovich, Witwe des am 24. Februar d. J. zu Prag verstorbenen k. k. Hofrathes und Universitätsprofessors Dr. Victor Leopold Ritter von Zepharovich, wirklichen Mitgliedes der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, hat an das Präsidium der kaiserlichen Akademie folgendes Schreiben gerichtet:

Prag am 11. Juni 1890.

Hohes Präsidium!

Mein verstorbener Gatte, Victor Ritter von Zepharovich, Professor der Mineralogie an der deutschen Universität in Prag, hatte den Wunsch, der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien den Betrag von 20.000 fl. für eine Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Forschungen auf mineralogisch-krystallographischem Gebiete zu übergeben.

Da er durch ein unvorhergesehen rasches Ende an der Ausführung dieses Wunsches verhindert wurde, sehe ich mich nach getroffenem Übereinkommen mit seinen Erben Herrn Max Ritter von Zepharovich und Herrn Oberlandesgerichtsrath Dr. August Ritter von Zepharovich veranlasst, diesen Gedanken aufzunehmen, und jene Stiftung in seinem Sinne zu errichten.

Zunächst beehre ich mich daher, die ergebene Anfrage zu stellen, ob die kaiserliche Akademie der Wissenschaften geneigt sei die bezeichnete Stiftung in Verwaltung zu nehmen.

Im Falle der Annahme würde ich die Verwendung des Erträgnisses der Stiftung, ob dasselbe alljährlich oder unter Um-

ständen cumulirt, zu Stipendien, Subventionen, ausgeschriebenen oder frei zu verleihenden Preisen benützt werde, dem freien Ermessen der Akademie anheim geben, und nur folgende Bedingungen stellen:

1. Dass die Stiftung den Namen meines Gatten trage,
2. dass alljährlich auf Grund des Gutachtens einer Commission von mindestens drei dem Fache angehörenden oder demselben zunächst stehenden Mitgliedern der Akademie in der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe Beschluss gefasst werde über die Verwendung des Zinsenerträgnisses im Sinne der Stiftung und dieser Beschluss in der jährlichen feierlichen Sitzung der Akademie zur Veröffentlichung gelange.

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner übergibt im Anschlusse an das in der Sitzung vom 6. Juni 1890 vorgetragene Resumé eine für die Sitzungsberichte bestimmte: „Vorläufige Mittheilung über die Elementargebilde der Pflanzenzelle“.

Von Herrn Dr. Gejza Bukowski ist ein zweiter Reisebericht aus Kleinasien, ddo. Denizlü, 1. Juni 1890 eingelangt.

Der Vorsitzende, Herr Hofrath Professor J. Stefan überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über die Theorie der oscillatorischen Entladung.“



XV. SITZUNG VOM 19. JUNI 1890.

Der Vorsitzende theilt mit, dass der Herr Secretär der Classe, Prof. Suess, als Mitglied der in Budapest tagenden Delegation verhindert ist in der heutigen Sitzung zu erscheinen.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Das c. M. Herr Prof. R. Maly in Prag übersendet eine chemische Abhandlung der Herren O. Gressly und M. Nencki in Bern unter dem Titel: „Zur Frage über die Constitution des Carboxyl-*o*-Amidophenols".

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn C. Glücksmann: „Über die Oxydation von Ketonen vermittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung".

Herr Prof. Dr. Rudolph Benedikt überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Max Bamberger im Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführte Arbeit: „Über eine quantitative Reaction des Lignins".

Herr Dr. Max Mandl in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über eine allgemeine Linsengleichung".



XV. SITZUNG VOM 19. JUNI 1890.

Der Vorsitzende theilt mit, dass der Herr Secretär der Classe, Prof. Suess, als Mitglied der in Budapest tagenden Delegation verhindert ist in der heutigen Sitzung zu erscheinen.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Das c. M. Herr Prof. R. Maly in Prag übersendet eine chemische Abhandlung der Herren O. Gressly und M. Nencki in Bern unter dem Titel: „Zur Frage über die Constitution des Carboxyl-*o*-Amidophenols".

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn C. Glücksmann: „Über die Oxydation von Ketonen vermittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung".

Herr Prof. Dr. Rudolph Benedikt überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Max Bamberger im Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführte Arbeit: „Über eine quantitative Reaction des Lignins".

Herr Dr. Max Mandl in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über eine allgemeine Linsengleichung".



XVI. SITZUNG VOM 3. JULI 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1890) des 99. Bandes, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte, ferner das Heft V (April 1890) des XI. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Adolf Weiss in Prag übersendet eine Arbeit des Herrn Wilhelm Sigmund: Über fettspaltende Fermente im Pflanzenreiche."

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Ernst Ludwig in Wien übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. Richard Kerry und stud. med. S. Fraenkel, betitelt: „Die Einwirkung der Bacillen des malignen Oedems auf Kohlehydrate."

Herr Dr. K. Anton Weithofer übersendet eine in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Alfred Rodler ausgeführte Arbeit, betitelt: „Die Wiederkäuer der Fauna von Maragha."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Zur Theorie der Dampfspannung", von Dr. Gustav Jäger in Wien.
2. Beiträge zur Kenntniss der brasilianischen Provinz *São Paulo*", von Prof. Dr. F. W. Dafert aus Campinas (Brasilien).

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Arbeit aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Julius Miesler, unter dem Titel: „Quan-

titativ-photographische Untersuchungen über elektrische Oscillationen."

Der c. M. Herr Prof. A. Schrauf in Wien überreicht eine Mittheilung: „Über Metacinnaberit von Idria".

Herr Dr. J. Holetschek, Adjunct der k. k. Universitäts-Sternwarte, überreicht eine Abhandlung: „Über den scheinbaren Zusammenhang der heliocentrischen Perihellänge mit der Perihelzeit der Kometen."

Herr Dr. Gustav Kohn, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über eine neue Erzeugungsart der Flächen dritter Ordnung."

Herr Prof. E. Lippmann in Wien überreicht eine Arbeit des Herrn Alfred Klauber: „Über Xylylhydrazin".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

D'Engelhardt, B., Observations Astronomiques. IIème Partie. Dresde, 1890; 4°.

XVII. SITZUNG VOM 10. JULI 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1890) des 99. Bandes, Abtheilung I der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. Rich. Maly in Prag übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Einfache Umwandlung von Thioharnstoff in Harnstoff".

Von Dr. Gejza Bukowski ist ein dritter Reisebericht aus Kleinasien, ddo. Smyrna, am 27. Juni 1890 eingelangt.

Herr Prof. Dr. J. Gerstendörfer am k. k. Obergymnasium in Mies (Böhmen) übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Die Mineralien von Mies".

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Alfons Spitzer: „Über Tetramethylphloroglucin".

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. M. Holl in Graz „Über die Reifung der Eizelle des Huhns".

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Beobachtungen über atmosphärische Elektricität in den Tropen." (II.)

Herr Prof. Dr. Karl Exner in Wien überreicht eine Abhandlung: „Uber die polarisirende Wirkung der Lichtbeugung". (I. Mittheilung.)

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine vorläufige Mittheilung: „Über die Energie magnetisch polarisirter Körper von veränderlicher Magnetisirungszahl“.

Herr Dr. S. Zeisel überreicht folgende zwei Abhandlungen: 1. „Neue Beobachtungen über Bindungswechel bei Phenolen“, von J. Herzig und S. Zeisel. (V. Mittheilung.) „Die Aethylirung des Resorcins.“ 2. „Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen“, von J. Herzig und S. Zeisel. (VI. Mittheilung). „Die Aethylirung des sym. m. Orcins.“

Herr Dr. Josef Schaffer, Privatdocent und Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über Roux'sche Canäle in menschlichen Zähnen.“

Über die Reifung der Eizelle des Huhn's

von

Prof. Dr. **M. Holl** in Graz.

(Mit 1 Tafel.)

Reife Eizellen (Eier) sind solche, welche eine Reihe von Entwickelungszuständen durchgemacht haben, so dass sie einer Befruchtung fähig sind. Den Reifezustand hat die Eizelle beim Huhne wie auch bei den anderen Wirbelthieren dann erreicht, wenn sie aus ihrem Follikel sich heraus- und in den Eileiter hineinbegibt. Die Veränderungen, die die Eizelle des Hühnchens erfährt, bis sie jenen Reifezustand erreicht, wurde zum Vorwurfe einer Untersuchung gemacht; dieselbe musste aber aus äusseren Gründen eine Einschränkung erleiden, da es trotz vielfacher Bemühungen nicht gelang, Hennen zu erhalten, bei welchen die Eier gerade im Zustande des eben Eingetretenseins in den Eileiter sich befanden. Der grösste Follikel, der untersucht werden konnte, hatte einen Längsdurchmesser von 40 *mm*, wies also ein Massverhältniss auf, wie es sich in vielen Fällen am Dotter des gelegten Eies zeigt. Die Untersuchung des Keimes aber lehrte, dass die Reife noch nicht ganz erreicht wurde, wohl aber dass er sich derselben nahe befand. Da der Erhalt von Eiern über diesen Entwickelungszustand hinaus mehr weniger dem Zufalle überlassen bleibt, die gemachten Untersuchungen aber manches Wissenswerthe ergaben, so glaubte ich jetzt schon an eine Veröffentlichung der gewonnenen Befunde schreiten zu sollen, mit dem Bemerken, dass, sobald sich das Materiale günstig erweisen wird, ich das Schlussergebnis nachtragen werde.

Obwohl über die Bildung des Vogeleies und des mit ihm so nahe verwandten Reptilieneies ziemlich viele Untersuchungen vor-

liegen, so machen es aber doch die neueren Hilfsmittel der Untersuchung, dass einerseits manche Angaben richtig gestellt, andererseits manche neue Einzelnheiten beobachtet werden konnten.

Durch Gegenbaur's[1] gründliche Untersuchung: „Über den Bau und die Entwickelung der Wirbelthiereier mit partieller [illegible]otterbildung“ wurde die überzeugende, wichtige Erkenntniss [illegible] dass das Vogelei den Werth einer einfachen Zelle [illegible]itze[illegible]se wesentliche Thatsache, für weitere Untersuchungen zu [illegible]nde gelegt, macht es, dass dieselben mit grösserer Sicherheit angeste[illegible] werd[illegible] vorher und obwohl es vielleicht zu[illegible]en [illegible]ng der Gegenbaur'schen Lehre unnöthig erscheint, noch weitere Bemerkungen zu machen, so sei doch erwähnt, dass die gemachten Untersuchungen Gegenbaur's Anschauung vollständig [illegible]ätigen.

Dem eben Angeführten zu Folge, gehört alles das, was zunächst um die Eizelle herumliegt, der Follikelwandung an; aber wohl gleich entsteht die Frage, ob die Dotterhaut oder das Chorion (Frommann) eine Bildung der Eizelle selbst oder eine des Follikelepithels, oder eine beider ist, ob sie also zur Eizelle oder zur Follikelwand gerechnet werden muss. Aus später anzuführenden Gründen ist diese Haut kein Erzeugnis der Eizelle. Es musste diese letztere kurze Bemerkung gemacht werden, um gleich vom Anfange her über gewisse Verhältnisse unterrichtet zu sein.

Ich gebe zuerst die Beschreibung von Eizellen jüngsten Zustandes, wie sie sich in den Eierstöcken des eben ausgekrochenen oder einige Tage alten Hühnchens vorfinden, welcher Beschreibung sich dann die der weiteren Entwickelung anschliessen wird.

A. Eizellen jüngsten Zustandes (aus dem Eierstock des ausgekrochenen Hühnchens).

Von den meisten Autoren, die sich mit der Bildung des Vogeleies beschäftigten, werden als jüngste Zustände von Eizellen solche beschrieben, wo sich dieselben bereits innerhalb

[1] Archiv für Anatomie und Physiologie. 1861. S. 491.

eines Follikels befinden. Durchschnitte durch den Eierstock des ausgekrochenen Hühnchens lehren aber, dass die weitaus grösste Zahl der Eier noch ausserhalb von Follikeln lagert; dem zu Folge werden diese jüngere Zustände darstellen müssen. Bei Bornhaupt[1] und Waldeyer[2] finden sich Angaben über solche Eizellen, wie auch über deren Entstehung im Embryo. Es wird angezeigt sein, die Angaben dieser Autoren hier zusammenhängend anzuführen, weil später auf sie mehrmals zurückgegriffen werden muss, andererseits aber dieselben auch als Einleitung für die Kenntniss der weiteren Befunde vom Werthe sind. Bornhaupt gibt an, dass auf allen den Eierstock eines 13tägigen Hühnerembryos treffenden Querschnitten, unmittelbar unter dem Peritonealepithele, senkrecht zur Oberfläche des Eierstockes gestellte Zellhaufen bemerkbar sind, „die sich von der Umgebung durch einen deutlichen Contour und eine eigenthümliche Beschaffenheit ihrer Zellen abheben. Während nämlich die zwischen diesen Zellenhaufen befindlichen, nach innen mit jener oben beschriebenen, gleichmässigen Zellenschichte zusammenhängenden Gewebszüge aus kleinen, spindelförmigen, mehr oder weniger von einander entfernten Zellen bestanden, liessen die fraglichen Zellhaufen dichtgedrängt aneinander liegende, verschieden grosse Zellen erkennen. unter denen sich einige durch besondere Grösse auszeichneten. An der Oberfläche des Eierstockes sah ich die Contouren dieser Zellenhaufen oft sehr deutlich in den Contour auslaufen, welcher das Peritonealepithel vom eigentlichen Gewebe des Eierstockes trennte, so dass die besprochenen Zellhaufen als Wucherungen des Peritonealepithels erschienen. Da ich nun später Gelegenheit fand, auch in den Geschlechtsdrüsen von 11- und 12tägigen weiblichen Embryonen ähnliche, mit dem Peritonealepithele zusammenhängende Zellhaufen wahrzunehmen, so bin ich zu der Überzeugung gekommen, dass das Peritonealepithel des Eierstockes nach dem zehnten Tage in Gestalt senkrecht zur Oberfläche dieses Organes gestellter, zapfenförmiger, solider Körper nach innen wuchert und dass

[1] Untersuchung über die Entwickelung des Urogenitalsystems beim Hühnchen. Riga 1867. Inaug.-Diss.

[2] Eierstock und Ei. Leipzig 1870.

diese Körper, im weiteren Verlaufe immer tiefer in den Eierstock eindringend, sich unverkennbar zu den von Pflüger entdeckten, sogenannten Eischläuchen entwickeln. Obgleich ich die Weiterentwickelung dieser zapfenförmigen Körper nicht verfolgt habe, so glaube ich doch aus ihrer Beschaffenheit und Lage die Schlussfolgerung ziehen zu müssen, dass sie, der Pflüger'schen Lehre entsprechend, den Follikelinhalt des Eierstockes abgeben, wobei ich nur, hinsichtlich der Lage, an die von allen neueren Beobachtern constatirte Thatsache zu erinnern brauche, dass die jüngsten Zustände der Follikelanlage sich immer in der äussersten Peripherie dieses Organes finden.“ Waldeyer,[1] nachdem er die Verdickung des Keimepithellagers als Eierstocksanlage hingestellt, äussert sich: „Die auffallendste Erscheinung in diesem jungen Ovarialephithel bilden aber vereinzelt liegende, grössere, rundliche Zellen mit glänzenden grossen Kernen. Die Zellen messen (nach der Erhärtung) 15—18 μ, die Kerne 9 μ; hie und da war auch ein Kernkörperchen wahrzunehmen. Ich zweifle nicht daran, dass wir hier die jüngsten Eier vor uns haben. Das principiell wichtige bei diesem Befunde bleibt, abgesehen von dem frühen Auftreten der Eier und ihrer directen Beziehungen zum Keimepithel, ihr Auftreten bereits in der offenen, freien Epithellage. Die ersten Spuren beim Huhne dürfen aber nicht in schlauchartigen, follikulären Bildungen gesucht werden, sondern sind bereits in dem Keimepithel, das hienach seinen Namen mit vollstem Rechte verdient, vorhanden.“ Seite 55 heisst es: „Bei Embryonen vom 12. bis 14. Brüttage zeigt sich nun jener interessante, Seite 43 bereits eingehend besprochene Durchwachsungsprocess des Oberflächenepithels einerseits mit dem darunterliegenden Stroma andererseits; derselbe ist um diese Zeit am deutlichsten zu verfolgen. Auch bei eben ausgekrochenen Hennen erhalten wir ähnliche Bilder. . . . Von dieser tieferen Stromapartie erheben sich radiär gestellte grössere Gefässbalken, von denen nach allen Seiten sich erstreckende zarte Fortsätze ausgehen, so dass nach oben, gegen das Epithel hin, die einzelnen Balken fast schirmdachähnlich sich ausbreiten. Innerhalb der Lücken des auf diese Weise geschaffenen Netzwerkes sieht man

[1] L. c. S. 137.

nun beim Neugebornen schon in ziemlich ansehnlicher Tiefe eine Menge grosskerniger, umfangreicher und zahlreiche kleine Zellen von epithelialer Anordnung liegen. Die kleineren Zellen gleichen vollständig denen des Oberflächenepithels und hängen nach oben hin durch die Lücken des Schirmdaches continuirlich mit den letzteren zusammen. Dass die grösseren Zellen die jungen Eier sind, bedarf keines weiteren Beweises, zumal man alle Übergänge zu den reiferen Formen hin verfolgen kann. Dass die kleineren epitheliale Elemente sind, zeigt ihr directer Übergang zu dem Oberflächenepithel. . . . . Die Parenchymzone des jungen Hühnereierstockes verhält sich genau so, wie die eines Säugethiers — oder menschlichen Fötus; sie besteht aus einem bindegewebigen, gefässführenden Maschenwerk mit verschieden grossen, unter einander cavernös communicirenden Binnenräumen, in welchem sich die jungen Eier, umgeben von Epithelialzellen, eingebettet vorfinden. Anfangs ist die Lagerung der Eier und Epithelzellen eine unregelmässige; oft sieht man zahlreiche Eier dichtgedrängt mit nur wenigen Epithelzellen dazwischen, oft schon Anordnungen wie bei den späteren Follikeln. Die Eizelle zeigt Kern, Kernkörperchen und Protoplasma, aber keine Membran oder eine Zonoidschichte; sie ist umgeben von einem Kugelmantel von Epithelzellen; das sind die jüngsten Follikel, die Primordialfollikel des Hühnereies. Auch schlauchförmigen Bildungen, wie sie Pflüger für das Säugethierovarium beschrieben hat, kann man begegnen, namentlich in älteren Ovarien; ich traf sie jedoch auch in jüngeren; sie entstehen beim Vogel ganz wie beim Säugethier."

Beide Autoren schildern die Entstehung der Eier aus dem Peritoneal-, beziehungsweise Keimepithel, als besonders grosse, nach Waldeyer rundliche, vergrösserte, mit besonders grossem glänzenden Kern versehene Keimepithelzellen, die hie und da ein Kernkörperchen besitzen (S. 137 l. c.). Es ist richtig, dass die bedeutende Grösse eine besonders hervorzuhebende Eigenschaft der Eizellen ist, denn unter allen Zellen, die im Eierstock vorhanden sind, erreichen keine ihre Grösse; aber es sind noch andere Eigenthümlichkeiten an ihnen bemerkbar, die sie von den übrigen Zellen im hohen Grade unterscheidbar machen, und die während der Beschreibung des Folgenden angeführt werden.

Der Eierstock eines ausgekrochenen oder ein bis zwei Tage alten Hühnchens zeigt an seiner Oberfläche das Keimepithel; darunter das Stroma ovarii. Wie Waldeyer[1] gefunden, so finde auch ich, dass vom Stroma ovarii radiär gestellte Balken gegen die Oberfläche treten und sich hier schirmdachähnlich ausbreiten. Es muss hervorgehoben werden, dass diese Balken, wie sie Waldeyer auch zeichnet, aus Fasern bestehen, die reichlichst Zweige entsenden, welche vielfach mit spindelförmigen Kernen versehen sind.

So wird ein gröberes und ein feineres oder feinstes Balkenwerk geliefert, das grössere und kleinere Lücken enthält und überall findet man die spindelförmigen Zellen im Verlaufe der Fasern eingeschaltet oder an deren feinsten Ausläufern hängen. Gegen das Oberflächenepithel zu sind in den Enden der Balken diese Zellen massenhaft vorhanden, wie auch hier von ihnen viele der feinsten Fortsätze entsendet werden.

Dicht unter dem Epithele werden von Stelle zu Stelle grössere oder kleinere Haufen von eigenthümlichen grossen Zellen angetroffen, welche einerseits mit einzelnen Zellen zwischen die Epithelzellen hineinragen (die so ganz die Oberfläche erreichen), andererseits nach innen zu, gegen schon in Follikeln liegende Eier oder gegen reichlich entwickeltes Stroma angrenzen. Nach den Seiten zu grenzen diese Haufen an die Hauptbalken des Stroma mit ihren Ausläufern, oder auch an Eier enthaltende Follikel. Die Haufen der grossen Zellen sind Einester, wie sie Balfour[2] z. B. von Eierstöcken von Scyllium canicula abbildet. Wie ich nebenbei bemerken will, so findet sich im Hauptsächlichen eine grosse Übereinstimmung zwischen den Bildern, die Balfour von Scyllium c. gibt und denen, die ich vom Hühnchen erhalten. Der Eierstock des ausgekrochenen Hühnchens enthält also haufenweise beisammen liegende Eizellen und solche, die schon innerhalb eines Follikels liegen; selbstverständlich sind diese Follikel noch klein. Die Lagerung der Eizellen in Haufen erinnert an die Schilderung von Born-

[1] L. c. S. 56.

[2] On the structure and development of the Vertebrate Ovary. Quart. Journ. 18. Band. 1878.

haupt, die oben angeführt wurde und man trifft demnach beim ausgekrochenen Hühnchen zum Theile noch dieselben Befunde, wie sie von Bornhaupt beim 13tägigen Embryo gemacht wurden. Schlauchförmige Bildungen konnten (auch in älteren Eierstöcken) nicht gefunden werden, und kann ich demnach der Angabe Stricker's[1] und seinen Abbildungen von Schläuchen aus einem achttägigen Eierstock nicht beistimmen.

Ich gehe nun auf eine Schilderung der Eizellen, wie sie noch im Haufen beisammen liegen, ein und werde dann ihre Beziehungen zum Stroma ovarii, beziehungsweise die Bildung des Follikels erörtern.

Untersucht man die Eizellhaufen (wenn die Eierstöcke mit Flemming's Gemisch behandelt und Boraxcarmin gefärbt wurden), die bei nur oberflächlicher Betrachtung wie gleichartige Felder erscheinen, so ist am meisten auffällig, dass in diesen Feldern eine grössere oder geringere Zahl grosser, glänzender, tief gefärbter Punkte vorhanden ist, die nichts anderes als die Kernkörperchen der einzelnen Eizellen sind. Beobachtet man nun eingehender, so gewahrt man alsbald den Kern und den Protoplasmaleib der einzelnen Zelle, welch letzterer am meisten Aufmerksamkeit erfordert. Jede Eizelle besteht aus einem Protoplasmaleib und Zellkern. Die Form der Zellen ist eine verschiedene; meist eine mehreckige, bewirkt durch den gegenseitigen Druck. Was hervorgehoben werden muss, ist, dass sie in diesem Zustande einer umhüllenden Membran entbehren, also nackte Zellen darstellen; vielleicht ist das Protoplasma an der Oberfläche verdichtet, weil es wohl eigenthümlich ist, warum wenn sie so dicht aneinanderliegen, nicht zusammenfliessen, aber eine Zellmembran, wie sie an anderen Zellen anzutreffen ist, besteht gewiss nicht. Wo die Zellen aneinandergrenzen, macht sich zwischen ihnen eine äusserst feine, dunkle Linie bemerkbar, die eben die Grenze zwischen den einzelnen Zellleibern anzeigt. Aber nicht immer findet sich diese feinste Grenzlinie, denn stellenweise liegen zwischen den Eizellen rundliche, ovale, spindelförmige Zellen von denselben Eigenschaften, wie sie die

---

[1] Sitzungsberichte der kais. Akad. d. Wissenschaften in Wien. LIV. Band. 2. Abth. 1866. S. 116.

Zellen des Stroma aufweisen, und ihre Ausläufer, die ungemein fein sind, schieben sich zwischen die Eizellen auf längere oder kürzere Strecken hinein; an Stellen, wo der Zellhaufen an das Stroma angrenzt, sieht man fast immer Zellen des Stroma oder deren feinste Ausläufer sich zwischen die benachbarten Eizellen eindrängen.

Wegen der unregelmässigen Form können Messungen über die Grössenverhältnisse nur annähernd gemacht werden. Als Durchschnittsmass finde ich die Zelle 14 μ lang und ebenso oder meist nur 8 bis 9 μ breit. Waldeyer[1] fand sie bei Embryonen 15 bis 18 μ gross. Der Kern, der rundlich oder auch kurz oval ist, misst meist 9 μ; also ebensoviel wie Waldeyer von den erwähnten Zellkernen angiebt.

Der Zellleib scheint aus einem fast gleichartigen Stoffe zu bestehen, der den Eindruck einer grossen Dichte macht; manchmal glaube ich, bei Anwendung von stärksten Vergrösserungen, beobachtet zu haben, dass er gekörnt ist. An mit Flemming'schem Gemisch behandelten Eierstöcken, die dann mit Boraxcarmin oder Hämatoxylin gefärbt wurden, ergab sich trotz einige Stunden lang andauernder Behandlung eine mangelhafte Färbung; nach Boraxcarmin-Behandlung wird der Zellleib licht bis dunkelbraun; wirkt Hämatoxylin lange Zeit ein, so färbt er sich tief dunkel. Theile des Eierstockes, nur mit vollgradigem Weingeist behandelt und dann mit Boraxcarmin gefärbt, ergaben einen schwach gefärbten Zellleib.

Der Zellkern liegt meist in der Mitte der Zelle; im Verhältniss zum umgebenden Zellleib zeichnet er sich durch seine besondere Grösse aus; seiner Form wurde früher Erwähnung gethan. Er besitzt, im Gegensatze zur Angabe van Beneden's,[2] eine deutliche Kernhaut, die den Kerninhalt enge umschliesst. Mit dem Fortschreiten der Entwickelung hebt sich der Kerninhalt meist von der Kernhaut ab und Abbildung 1 zeigt einen Kern einer 20 μ grossen Eizelle, wo sich der Kerninhalt an einer Stelle

---

[1] L. c. S. 137.

[2] Recherches sur la composition et la signification de l'oeuf. Mémoires couronnés de l'Académie royale. XXXIV. Brüssel, 1870, p. 202.

etwas abgehoben hat. Der Kerninhalt besteht aus dem Kernsaft, dem Kerngerüste und dem Kernkörperchen. Das runde Kernkörperchen, das bei der Eizelle jüngsten Zustandes 1·8 μ gross ist, ist das einzige, was sich vom Kerninhalte färbt. Über den Kernsaft kann daher nur sehr wenig ausgesagt werden; nicht mehr als das, dass seine Menge nicht bedeutend sein kann, da Kerngerüste und Kernkörperchen fast den ganzen Inhalt des Raumes erfüllen; er findet sich in den Lücken des Kernnetzes und in der haarförmig fein erscheinenden Spalte zwischen Oberfläche des Kernnetzes und der Kernmembran vor. Das Kernnetz tritt in Gestalt eines dichten Netzes auf, das sich erst nach viele Stunden andauernder Behandlung mit Boraxcarmin tief braun, mit Hämatoxylin schwarz färbt. Wirkte Boraxcarmin nur einige Stunden, so ist es ungefärbt, wie es auch ungefärbt bleibt, wenn das Object nur mit Weingeist behandelt wurde. Mehr, als dass ein Netzwerk mit eingestreuten kleineren Punkten vorhanden ist, welche nichts anderes als die Kreuzungsstellen des Fadenwerkes sind, konnte nicht ermittelt werden.

Ungemein deutlich, scharf und auch leicht ist das 1·8 μ grosse, glänzende, rundliche, sich intensiv mit dem Farbmittel verbindende Kernkörperchen zu sehen. Mit Boraxcarmin färbt es sich tief braunroth oder nur dunkelroth. Da das Kernkörperchen so auffallend verschieden vom Kernnetze und Kernsafte hinsichtlich des Verhaltens zur Farbe sich zeigt, so muss es wohl aus einem anderen Stoffe bestehen als jene. Auch bei Salamandra, Rana und Lacerta fand ich das Kernkörperchen immer sich verschieden halten von den anderen Theilen des Kernes. Die Lagerung im Kerne scheint eine regelmässige zu sein; innerhalb des Kernnetzes liegend, ist es stets in der Nähe der Oberfläche zu finden und meist fand ich es immer dem einen Pol des Kernes genähert. Es liegt in einer Lücke des Netzwerkes und scheint daselbst festgeheftet zu sein, ob durch den geronnenen Kernsaft, oder dadurch, dass von seiner Oberfläche feinste Fäden zum Kernnetze treten, dies alles muss dahingestellt bleiben; für letzteres aber würde sprechen, dass das Kernkörperchen einige Male nicht kreisrund, sondern eckig angetroffen wurde. Der glänzende Hof, der es umgibt, ist sicherlich nichts anderes als eine Reflexerscheinung, „bedingt durch die gerundete Fläche

und stärkere Lichtbrechung", wie Flemming[1] angibt. Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass ich das Kernkörperchen immer in der Einzahl antraf.

Hiemit ist der Befund von Eizellen jüngsten Zustandes gegeben. Ich glaube, dass es gestattet ist, von Besprechungen über die verschiedenen, oft sich widersprechenden Angaben in der Literatur, welche den eben besprochenen Zustand der Eizelle betreffen, Umgang zu nehmen; ich erlaube mir auch gleichzeitig an dieser Stelle darauf aufmerksam zu machen, dass ich im weiteren Verlaufe der Abhandlung die Literaturangaben sehr kurz berücksichtigen werde, einerseits deswegen, weil in den meisten Arbeiten, die sich mit dem Eierstocke beschäftigen, die Literatur sehr eingehend behandelt wird, man also nur auf die eine oder andere zurückzugreifen braucht, andererseits aber aus dem Grunde, weil eine nur etwas eingehendere Berücksichtigung der Literatur den Umfang dieser Abhandlung wohl auf das drei-, mindestens aber zweifache vergrössern würde, was doch nicht wohl angeht.

Im Vorhergehenden wurde der Befund der Eizelle jüngsten Zustandes mitgetheilt und es sollen nun die Veränderungen, die sie weiter eingeht, einer Besprechung unterzogen werden; diese bestehen einerseits darin, dass sie an ihr selbst verschiedene Erscheinungen darbietet, andererseits, dass sie mit einer Membran umgeben und von einem Follikel eingeschlossen wird, welch letzterer im Laufe der Entwickelung wieder verschiedene Eigenthümlichkeiten aufweist.

B. Bildung der Tunica adventitia und des Follikels.

Die Eizelle, in dem Zustande, wie sie vorher beschrieben, entbehrt einer umhüllenden Membran; mit Ausnahme weniger stimmen darin fast alle Autoren überein. Aus meinen Untersuchungen geht hervor, dass die Bildung dieser Membran nicht von der Eizelle, sondern von dem Stroma des Eierstockes erfolgt. Es hat also gleich im Vorhinein der Name Dotterhaut zu entfallen und es wird für sie der Name Tunica adventitia gebraucht

[1] Zellsubstanz, Kern und Zelltheilung. Leipzig, 1882. S. 152.

werden, welch letzterer bereits von Kölliker[1] anstatt der Dotterhaut angewendet wird.

Schon früher wurde angegeben, dass der Eizellhaufen an das Stroma ovarii angrenzt. Fortsätze des Bindegewebsgerüstes mit ihren Spindelzellen wachsen zwischen die nackten Eizellen hinein, welche sie immer mehr und mehr umklammern, so dass endlich die Zelle in einer feinen Kapsel liegt, welche vollkommen bindegewebigen Ursprunges ist, und die die Tunica adventitia darstellt. Mittelst dieses Durchwachsungsvorganges werden immer mehr und mehr Eizellen vom Eineste losgelöst und die erst losgelösten Eier haben dementsprechend eine tiefere Lage im Eierstocke und ihre Entwickelung (wie auch die Bildung des Follikels) wird bei diesen weiter fortgeschritten sein, als bei denen, wo der Umwachsungsprocess eben vollendet oder gerade begonnen. Es muss aber bemerkt werden, dass man hinreichend Gelegenheit hat, nahe an der Oberfläche Eier mit schon vollkommen entwickelten Follikeln versehen zu finden, während etwas tiefer noch unvollkommenere Zustände angetroffen werden; dies hängt damit zusammen, dass Eier gleich, selbst wenn sie noch im Keimepithel liegen, von dem wachsenden Stroma umgriffen und eingehüllt werden; oder in der obersten Gegend des Eizellhaufens wächst von der Seite Stroma hinein, früher und rascher als unten; auf diese Weise entstehen die verschiedensten Bilder; liegen vom Stroma umgegriffene Eizellen übereinander, so macht es den Eindruck, als hätten sie sich von einem vorhanden gewesenen Schlauch nach und nach abgeschnürt. Wie zum Theile hinlänglich bekannt und auch von vielen Autoren angenommen wird, wachsen die Eizellen nicht activ in das Innere des Eierstockes hinein, sondern das Stroma ovarii umwächst sie und auf Grund des Wachsthums des Stroma ovarii beruht zum Theile das Wachsthum des ganzen Eierstockes; die Epithellage zeigt kein Dicken-, sondern nur ein Flächenwachsthum und, wie schon hervorgehoben, beruht das Grösserwerden des Eierstockes auf dem Wachsthum des Stromas (mit seinen Gefässen etc.). Die Bildung von Kapseln kann auch im Eizellhaufen stattfinden; es ist dies aber nicht

[1] Grundriss der Entwicklungsgeschichte des Menschen und der höheren Thiere. 2. Auflage. Leipzig 1884. S. 15.

sehr häufig; dies geschieht dann, wenn die bindegewebigen Fortsätze mit ihren Spindelzellen weit in das Innere des Haufens hineinwachsen, wo sie dann Ausläufer treiben, die sich zwischen die Eizellen eindrängen.

Ist eine Eizelle vom Haufen losgelöst, so wird sie von ihren früheren Nachbarinnen immer mehr und mehr getrennt, dadurch, dass das Bindegewebe mit den Spindelzellen zwischen sie hineinwächst und es kommt nun dahin, dass die Zelle in der ihr eng anliegenden, vom Anfang an gebildeten Kapsel liegt, um welche herum weiteres Stroma mit den Spindelzellen sich befindet. Es kann sein, dass zwischen zwei Eier, die schon in ihrer Kapsel liegen, sehr wenig Bindegewebe wächst, sondern um beide herum sich das Stroma weiter entwickelt; dann hat man es mit sehr nahe bei einander liegenden Eiern zu thun, die auf den ersten Anblick den Eindruck eines Zwillingseies machen, was aber nicht der Fall ist. Bleiben zwei nur von ihrer bindegewebigen Kapsel umhüllte Eier neben einander liegen und werden beide Kapseln (ohne dass sich zwischen sie Stroma drängt) von denselben gemeinsam umhüllt, so hat man Recht, von Zwillingseiern zu sprechen. Drillingseier sind gar nicht selten zu beobachten; ich fand auch Vierlings- und Fünflingseier.

Die um die nackte Eizelle entstandene Eikapsel (Abbildung 1), hervorgegangen aus dem Stroma ovarii, stellt die Tunica adventitia dar. Die Bildung dieser Eikapsel ist an mit Flemming's Gemisch behandelten Eierstöcken ausgekrochener Hühnchen sehr leicht zu verfolgen. Foulis,[1] der das ganz gleiche Verhalten des Stroma zu den Eizellen bei den Kätzchen annimmt, gibt auf Taf. XX, XXI und XXII Abbildungen, welche der Bildung der Kapseln beim Huhne, wie ich sie beobachtet, ganz entsprechen. Ja auch in den meisten Abbildungen der Autoren, die sich mit der Anatomie des Eierstockes der Säuger beschäftigen, ist die Bildung oder schon der fertige Zustand dieser Kapsel, wie er beim Huhne zu sehen ist, wahrzunehmen, und ich erlaube mir

---

[1] The developpment of the ova, and the structure of the ovary in man and other mammalia; whith special reference to the origin and development of the follicular epithelial cells. Journal of Anatomy and Physiology. Vol. XIII. London u. Cambridge 1879. S. 353.

auf diese Abbildungen zu verweisen. Am besten ist die Entwickelung dieser Kapsel, beziehungsweise Tunica adventitia, bei Foulis wiedergegeben und es könnte ganz gut seine Beschreibung, die für den Eierstock des Kätzchens gilt, auch für den des Hühnchens gelten. Es sei gestattet, auf seine zahlreichen Bilder der Entwickelung seiner „nucleated capsule“ zu verweisen.

Die Beschreibung des Aussehens dieser Kapsel ist sehr leicht zu geben. An Durchschnitten durch den Eierstock des ausgekrochenen Hühnchens sieht man, wie mit kleinen spindelförmigen Kernen versehene feinste Ausläufer des Stroma die Eizelle umwachsen, oder schon umwachsen haben, indem ihre freien Enden zur Verwachsung gekommen sind. Sehr häufig findet man, dass von einer Faser des Stromas, die z. B. an der unteren (inneren) Seite des Eizellhaufens vorbeizieht, ein feinster Ausläufer, der mit einem oder zwei spindelförmigen Kernen versehen ist, abgegeben wird, der sich gabelig theilt und mit seinen Schenkeln die Eizelle von zwei Seiten umwächst, oder einfach gesagt, umklammert; die freien Enden der Schenkel nähern sich immer mehr und es kommt zu einer Verlöthung; so liegt nun die Eizelle in einer bindegewebigen, ringförmigen Faser, welche letztere mit dem Ovarialstroma noch innig in Verbindung ist. Niemals sah ich, dass der Ring von einer doppelten oder mehrfachen Faser gebildet wird; daher auf den Durchschnitten zu sehen ist, dass die vorher nackte Eizelle jetzt von einem einfachen (dunklen) Rande umgeben ist; die ringförmige, einfache Faser liegt dem Zellleibe innig an, die Tunica adventitia darstellend (Abbildung 1). Wie schon bemerkt, ist der Zusammenhang derselben mit den Fasern des Stroma immer nachzuweisen. Diese Tunica adventitia besitzt, entsprechend ihrer Abstammung, eingelagerte spindelförmige Kerne, einer oder zwei sind meist zu sehen; dieselben zeigen dieselben Eigenschaften, wie die Kerne der andern Fasern des Stroma; sie schmiegen sich mit ihrer Längsachse innig der Oberfläche des Leibes der Eizelle an. Es mag an dieser Stelle gleich erwähnt werden, dass im Laufe der weiteren Entwickelung die Kerne immer kleiner (Abbildung 1) werden und endlich ganz schwinden, so dass nun die Eikapsel nur als eine dem Ei eng anliegende, gleichmässig verlaufende Linie (beziehungsweise Faser) erscheint, deren Natur als eine Faser des Stroma ovarii, ohne

ihre Entwickelung zu beachten, gar nicht nachgewiesen werden könnte; aber in vielen Fällen hängt die eine Tunica adventitia gewordene Faser noch in diesem Stadium mit den Fasern des benachbarten Stroma zusammen. Ausser einem mit der Vergrösserung der Eizelle einhergehenden Wachsthum findet nun keine weitere Veränderung der Tunica adventitia statt; zwischen ihr und der Eizelle und auch unmittelbar nach aussen entwickelt sich keine Membrane mehr; nach aussen von ihr kommt es zur Bildung des sogenannten Follikelepithels.

Durch das wachsende Stroma und durch den Umwachsungs- und Durchwachsungsvorgang (Waldeyer) ist es dahin gekommen, dass die Eizelle vom Eineste weggedrängt, im Stroma ovarii liegt. Allseitig um sie herum liegen die feinsten Fasern des Stroma mit ihren spindelförmigen Kernen; sehr bald lagern sich die der Tunica adventitia zunächst liegenden Kerne in der Weise, dass sie einen Mantel um sie bilden. Derselbe besteht aus einer Reihe von Zellen, welche noch, wenn der Ausdruck gestattet ist, unordentlich lagern, so dass an manchen Stellen die Zellen übereinander liegen und es den Eindruck macht, als käme es zur Bildung einer doppelten Reihe von Zellen. Dieser Zustand dauert nicht lange, denn bald lagern sie in einem ziemlich regelmässigen Kranze um die mit der Tunica versehene Eizelle; an manchen Stellen sind in diesem Zellkranze, der nichts anderes als das Follikelepithel ist, Zellen eingeschoben, die an Ausläufern der Tunica adventitia hängen und auf der anderen Seite wieder mit den Fasern des umgebenden Stromas in Verbindung sind; diese Zellen heben sich durch ihr mehr dunkleres Aussehen von den übrigen ab. Hat sich das Follikelepithel gebildet, so wachsen um die äussere Seite desselben herum stärkere Stromafasern mit platten Spindelkernen, so dass jetzt Eizelle und Follikelepithel von einer gemeinsamen Hülle umgeben werden, welche nichts anderes ist als die Membrana propria folliculi (Waldeyer). Um diese herum stellen sich nun massenhaft Züge des Stromagewebes in concentrischer Weise, die weitere Wand des Follikels später bildend. Es wurde früher erwähnt, dass die Tunica adventitia an manchen Stellen Fortsätze entsendet, die Zellen tragen, die sich zwischen die kranzartig angeordneten Zellen des Stroma einschieben und mit dem Stroma weiterhin zusammenhängen.

Der Zusammenhang nach aussen findet sich an der Membrana propria folliculi; so gibt es also unter dem Follikelepithele Zellen, die einen Zusammenhang der Tunica adventitia und Membrana propria erzeugen, die aber gleichwohl einen Theil des Follikelepithels darstellen. Sie sind dunkler als die andern Follikelzellen und scheinen ihren Kern bald zu verlieren. Ich sehe dieselben als Stützzellen an, im Gegensatze zu den anderen Zellen, die gewiss einen Zusammenhang mit der Ernährung der Eizelle haben und deshalb Nährzellen genannt werden mögen.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Tunica adventitia, das Follikelepithel und die Membrana propria aus dem Stroma ovarii entstehen. Die gleiche Bildung der Tunica adventitia, und gleichen Ursprung des Follikelepithels finde ich auch im Eierstocke der Hündin und des Menschen. Das Follikelepithel erhält durch die Form der Zellen und ihr Nebeneinanderstehen in einer Reihe ein epithelartiges Aussehen, ist aber keineswegs als Epithel hinzustellen, was seine Abkunft lehrt. Die heute geltende Meinung aber ist wohl die, dass es epithelialer Abkunft ist; geht man aber die Literatur durch, so wird man bald gewahr, dass nicht einer der Autoren, die für die epitheliale Abkunft eintreten, im Stande ist, dementsprechend auch überzeugende Bilder zu verschaffen. W. Harz [1] sagt am Schlusse seiner Untersuchungen über das Ovarium der Säugethiere: „Die Bildung der membrana granulosa der Follikel anlangend, hebe ich hervor, dass die Zellen derselben weder von den Epithelien der Segmentalschläuche herzuleiten sind, noch auch in dem Sinne direct von dem Keimepithel stammen können, dass gleichzeitig mit den Ureiern kleinere Zellen dieses Epithels einwanderten. Denn in zahlreichen Fällen gebricht es den eingewanderten Ureiern, ja den Eiballen, vollständig an solcher Begleitung". Da nun weder das eine noch das andere für die Bildung der Membrana granulosa herbeigezogen werden kann, so gelangt Harz zu folgendem Ausspruche: „So bleibt wohl nichts anderes übrig, als anzunehmen, dass die Zellen der Membrana granulosa innerhalb des Stromas von den Ureiern gebildet werden. Der Bildungs-

[1] Beiträge zur Histologie des Ovariums der Säugethiere. Arch. f. mikr. Anat. XXII. S. 374.

modus aber ist noch zu ermitteln". Nach den Befunden an meinen Objecten kann von einer Abstammung der Membrana granulosa von Ureiern keine Rede sein und es wird wohl dahin kommen, dass eine alte Anschauung, dass die Membrana granulosa bindegewebigen Ursprunges ist, Anerkennung findet. Dem Vorgebrachten zu Folge wäre es besser, den Namen Follikelepithel fallen zu lassen und den, wenn auch nicht sehr passenden Namen Membrana granulosa zu gebrauchen, da derselbe über die Natur der sie aufbauenden Zellen doch nichts aussagt.

Am Schlusse dieses Absatzes möge mit wenigen Worten die Frage der Theilung der Eizellen berührt werden. Ist die Eizelle von der Tunica adventitia umgeben worden, so findet bestimmt keine Theilung des Eies mehr statt. Theilungsfiguren an noch nackten Eizellen konnten an den Eierstöcken (vom Zustande des Ausgekrochenseins des Hühnchens an), die ich untersuchte, nicht beobachtet werden. Einmal fand ich aber eine Zelle, um die gerade die Bildung der Tunica adventitia stattfand, mit zwei vollkommen gleich entwickelten und gleich grossen Kernen; jeder Kern zeigte ein deutliches Kernnetz und je ein Kernkörperchen; von einer Einschnürung des gemeinsamen Protoplasmaleibes war nichts zu sehen. Sohin kam es durch die Tunica zur Umschliessung einer Zelle mit zwei Kernen. Entsprechend diesem Befunde fand ich an einem grossen Follikel ein Ei mit zwei gleichmässig wohl entwickelten Keimscheiben, die ziemlich nahe aneinander gelagert waren. Flemming [1] fand in den Eierstöcken von „Siredon und Salamandra (nicht Larven der letzteren, sondern junge und ältere Weibchen) sehr zahlreiche karyokinetische Theilungen bei jungen Eiern; durch Wiebe wurden solche auch bei Batrachiern gefunden .... An Eiern in erheblich grösseren Follikeln (als die er abbildet) fand ich keine Theilungen mehr."

Bei Zwillings-, Drillings-, Vierlings-, ja Fünflingseiern, die beobachtet werden, findet sich immer innerhalb des gemeinsamen Follikels jedes Ei von seiner eigenen Tunica adventitia umgeben, welche an der Berührungsfläche enge aneinander liegen. Die Eier können gleiche Grösse zeigen, meist aber ist das eine grösser als das andere; besonders bei Drillings-, Vierlingseiern

[1] L. c. S. 252.

u. s. w. sind nur ein oder zwei Eier besonders gross, die anderen sehr klein; der Kern zeigt aber meist bei allen den gleichen Entwicklungszustand. In älteren Ovarien werden Zwillingseier oft, Drillingseier u. s. w. seltener angetroffen; wahrscheinlich gehen letztere grösstentheils zu Grunde. Obwohl bei ungleich grossen Zwillingseiern, so viel als beobachtet werden konnte, die Entwickelung der Kerne eine gleiche ist, so dürfte die ungleiche Grösse (Menge des Nahrungsdotters) auf die spätere Entwickelung doch Einfluss haben, und es wäre die ungleiche Grösse von Zwillingen schon durch die Grösse der Eizellen bedingt. Zwillingseier (Eier mit zwei Kernen), die aber eine gemeinsame Tunica adventitia haben, können gleich grosse Individuen heranbilden, indem der Nahrungsdotter ein gemeinsamer ist.

C. Reifeerscheinungen.

1. Veränderungen an der Eizelle.

a) Veränderungen am Kerne.

Die Grösse der nackten Eizellen wurde früher dahin angegeben, dass sie durchschnittlich einen Längsdurchmesser von 14 μ und einen Breitedurchmesser von 8—9 μ besitzen; der runde oder kurz ovale Kern misst meist 9 μ; das Kernkörperchen 1·8 μ.

Eine Eizelle mit 21·6 μ im Durchmesser (Abbildung 1), welche bereits von einer Tunica adventitia umgeben ist, zeigt den runden Kern 14·4 μ im Durchmesser; er lagert fast genau in der Mitte der Zelle und ist von ihrer Oberfläche 3·6 μ entfernt. Eine deutliche Kernmembran umgibt ihn; innerhalb derselben ist sehr deutlich das engmaschige Kernnetz, das von einer Stelle der Kernhaut abgehoben ist, zu sehen. Örtliche Verdickungen sind nichts anderes als Kreuzungsstellen der Fäden des Maschenwerkes. Innerhalb der Lücken desselben liegt der spärliche Kernsaft und in einer grösseren Lücke das 2·7 μ grosse, runde, von einem hellen Hofe umgebene, glänzende Kernkörperchen, das sich mit Boraxcarmin tief gefärbt hat; es ist durchscheinend bei hoher, dunkel bei tiefer Einstellung. Der Rand desselben ist von der Kernhaut 1·8 μ entfernt. Der Zellleib erscheint als eine gleichmässige oder sehr feinkörnige Masse.

Eine Eizelle mit 45 μ Durchmesser (Abbildung 2) [sie selbst an und für sich, wie alle späteren, ohne Follikelwandung gemessen] zeigt einen elliptischen Kern, der 25 μ lang ist, wieder fast in der Mitte der ebenfalls elliptischen Zelle liegen; die Längsachsen beider kreuzen sich ein wenig. Der Kerninhalt, bestehend aus Kernnetz, Kernkörperchen und Kernsaft, hat sich von der Kernhaut bis auf 2·7 μ abgehoben; den Raum erfüllt ein vollkommen gleichartiger Stoff, oder, wie ich oft sah, ein feinstes, ungefärbtes, fast durchsichtiges Netzwerk, das sowohl am Kerninhalt wie an der Kernhaut hängt. Der abgehobene Kerninhalt hat dieselbe Form wie die Kernmembran; er stellt einen ovalen, 19·8 μ langen Netzknäuel dar, an dessen Umfang in einer Lücke das ebenfalls gering ovale Kernkörperchen, 3·6 μ lang, 2·7 μ breit, sich befindet, während die übrigen Lücken denselben Stoff enthalten, welcher sich nach einwärts von der Kernhaut vorfindet. Die Fäden des Netzes zeigen das auffällige, dass sie aus aneinandergereihten Punkten (Kugeln oder Scheiben [?]) zusammengesetzt sind und das Ganze vielmehr den Eindruck eines einzigen, quergebauten, vielfach gewundenen Fadens, also eines Knäuels, als den eines Netzwerkes macht. Ob aber der Knäuel wirklich nur aus einem Faden besteht, konnte nicht ermittelt werden. Rabl[1] gibt an, dass er in ganz jungen Eiern von Proteus ein paarmal sehr lang gewundene Fäden gesehen hat, von ganz ähnlichem Bau, wie die Gerüstfäden in älteren Eiern. „Ja es schien mir sogar einmal, als ob ein einziger, continuirlicher, zusammenhängender Faden vorhanden wäre, ganz ähnlich, wie dies von Balbiani, Flemming und neuerdings auch von Leydig von den Kernen der Speicheldrüsen der Chironomuslarve beschrieben worden ist. In Ovarialzellen, die sich wohl später zu Eizellen entwickeln mögen, aber noch nicht Eier genannt werden dürfen, ist von einem Kernfaden noch nichts zu sehen. Vielmehr findet sich statt eines solchen ein Gerüst oder Netzwerk, ähnlich dem in jungen Hodenepithelien. Es scheint demnach, dass ein quergebauter Faden erst später, wenn das Ei zu wachsen beginnt, auftrete, derselbe aber bei weiterer Grössenzunahme wieder in einzelne Stücke zerfalle.“ Es scheinen also bei der Entwicklung der Eizelle des

[1] Über Zelltheilung. Morphol. Jahrb. 10. Bd. Leipzig 1885. S. 320.

Hühnchens ähnliche Verhältnisse, wie beim Proteus statt zu haben.

Bei einer 60 μ grossen Eizelle (Abbildung 3) ist der Kern fast kreisrund und hat sich der Oberfläche des Eies genähert, so dass er an dieser Stelle nur 4 μ entfernt ist. Er besitzt einen Durchmesser von 24 μ. Der Kerninhalt hat sich auf 2 μ abgehoben. Den Raum nimmt hie und da eine äusserst feine, noch eben sichtbare, ungefärbte, netzartige Masse ein, die in Fetzen entweder an dem Kerninhalt oder an der Kernhaut hängt. Der Kerninhalt ist kreisrund, 21 μ Durchmesser; er besteht aus dem geronnenen Kernsafte, der in seiner Mitte den Fadenknäuel sammt Kernkörperchen aufweist. Der Kernsaft erscheint als ein sehr feiner, netzartiger, dichter, schwach gefärbter Stoff, der mit feinen Punkten versehen ist. Der Fadenknäuel bildet einen runden Körper mit 15·2 μ Durchmesser, der in der Mitte des auf dem Schnitte als Scheibe erscheinenden Kernsaftes lagert; er wird von einem (?) verschlungenen quergebauten Faden gebildet. Der Querbau des Fadens (der Fäden ?) ist aber nicht so deutlich als bei dem vorher beschriebenen Kern. Der auffallende Unterschied gegen diesen ist aber, dass er rund ist und nahe der Oberfläche des Eies lagert. Der Kernsaft, der auf dem Durchschnitte als eine Scheibe erscheint, trägt den von der Kernhaut weit entfernten Chromatinkörper. Hinsichtlich der Grösse beider Kerne lässt sich wegen der verschiedenen Form schwer ein Vergleich anstellen. Berechnet man den Flächeninhalt des elliptischen und runden Kernes der 45 μ und 60 μ grossen Eizelle, so ergibt sich, dass erstere 453 μ, letzterer 482 μ beträgt. Der Flächeninhalt der chromatischen Substanz ist bei dem ovalen Kerne grösser (211 μ), als bei dem runden (181 μ).

Eine etwas grössere Eizelle mit 73 μ Durchmesser (Abbildung 4), hat den Kern mehr in der Mitte gelagert; er ist rund, mit 32·4 μ Durchmesser. Der Kerninhalt (25·2 μ Durchmesser) hat sich auf 3·6 μ von der Kernhaut zurückgezogen; der locker gewordene chromatische Fadenknäuel ist rund (17·1 μ Durchmesser) und besteht aus deutlich quergebauten Fäden; er liegt in der Mitte des immer deutlicher werdenden Kernsaftes, der aus einer sehr dichten Masse besteht, die mit feinsten Punkten versehen ist. Vom Kernkörperchen ist nichts wahrzunehmen.

Eine Eizelle mit 116 μ Durchmesser weist ganz auffällige Veränderungen auf. Der Kern (Abbildung 5) ist 4 μ von der Oberfläche der Zelle entfernt und hat einen Durchmesser von 58·7 μ. Der Kerninhalt misst 30·1 μ im Durchmesser und ist wieder von der Kernhaut abstehend; im entstandenen Raume liegt die schon mehrmals erwähnte feinste, netzartige Masse. Der Fadenknäuel, 21·5 μ im Durchmesser, ist sehr locker geworden und es ist die Frage, ob man noch ein Recht hat, von einem solchen zu sprechen. Die Fäden zeigen ganz deutlichen Querbau; die einzelnen Querstücke, die durch eine achromatische Substanz zusammenzuhängen scheinen, entsenden in die Umgebung feinste Ausläufer. Geschlungene Fadenstücke liegen mehr im Innern, während sie aussen im Kreise liegen. Die Fäden sind stärker gefärbt als die fein punktirt erscheinende Masse, in der sie liegen.

Im weiteren Verlaufe der Reifung nimmt der Kern (Abbildung 6) weiter an Grösse zu und sein Durchmesser beträgt an einer 292 μ grossen Eizelle 81·6 μ. Der Kerninhalt ist bis auf die feine, ungefärbte, netzartige Masse von der buckeligen Kernmembran zurückgezogen und weist einen Durchmesser von 60·1 μ auf. Die chromatische Substanz, die ein Kreisfeld einnimmt, zeigt einen Durchmesser von 43·8 μ. Ein Fadenknäuel ist verschwunden und man sieht (bei mit Flemming's Gemisch behandelten Präparaten) die lichtbraun gefärbte, punktirte Grundmasse (Kernsaft) von dunkelgefärbten, das Licht stark brechenden „Gerüststrängen" (Flemming) durchsetzt, die zum Theil mit bogenförmigen Abschnitten den Umfang bilden, zum Theil im Innern in verschiedener gebogener Weise verlaufen. Der Aufbau aus einzelnen mit einander durch Achromatin verbundenen Stücken ist sehr deutlich, wie auch, dass dieselben Strahlen in den fein punktirt und dunkler gewordenen Kernsaft entsenden. Die Strahlen sind verschieden lang, rauh und verlieren sich immer feiner werdend. Sternförmige Stellen von chromatischer Substanz mit einer centralen Verdickung sind nichts anderes als im Schnitte quer getroffene Stränge. Das Kernkörperchen liegt an dem Umfang der chromatischen Substanz, von einem hellen Hofe umgeben; Verbindungen mit den Gerüststrängen konnten nicht gefunden werden. Da in den zuletzt beschriebenen Kernen das Kernkörperchen fehlte und jetzt wieder vorhanden,

so scheint das frühere Absein desselben wohl auf einem Beobachtungsfehler zu beruhen.

Eine 491 μ im Durchmesser grosse Eizelle weist einen Kern (Abbildung 7) von 117 μ Durchmesser auf. Der Kerninhalt liegt der buckeligen Kernmembran innig an; er ist reich mit feinsten Körnern versehen, welche die gleiche Farbe haben, wie die ihn in den verschiedensten Richtungen durchsetzenden (braunen) Gerüststränge. Dieselben zeigen sich noch immer mehr weniger in dem inneren Antheile des Kernsaftes und nehmen beiläufig eine Kreisfläche von 71 μ Durchmesser ein; die chromatische Substanz hat also im Vergleiche zu früher fast um ein Drittel an Ausdehnung zugenommen. Die Gerüststränge, die in verschiedenster Weise geschlungen sind, zeigen, mit Immersion betrachtet, sehr deutlich ihre Zusammensetzung aus Querstücken, welche oft sehr lange Strahlen in den Kernsaft entsenden; dies ist sehr klar an den im Schnitte quergetroffenen Strängen zu ersehen. Die Strahlen aber sind wieder aus Querstücken aufgebaut, welche in der Nähe des Abganges der Strahlen gröber, an den anderen Enden feiner sind; an dem freien Ende verlieren sie sich in den punktirten Kernsaft, so dass die eigentlichen Enden der Strahlen von den feinsten Punkten des Kernsaftes kaum mehr zu unterscheiden sind und es schwierig ist, das eigentliche Ende der Strahlen zu entdecken. Da die feinen Körner des Kernsaftes dieselbe Färbung, Aussehen, Lichtbrechungsvermögen wie die einzelnen Querstücke der Strahlen zeigen und diese mit ihren Enden von dem gekörnten Kernsaft kaum abzugrenzen sind, so dürfte die Annahme richtig sein, dass eine Vertheilung der chromatischen Substanz in der Form von feinsten Körnern in dem Kernsafte im Wege des Zerfalles der quergebauten Strahlen der Gerüststränge stattfindet, und die feinen Körner im Kernsafte sind eben nichts anderes als die Theilstücke der zerfallenen Strahlen. Diese Annahme findet weiter darin eine Stütze, dass in dem weiteren Verlaufe der Reifung des Kernes es dahin kommt, dass die Zahl der Gerüststränge immer spärlicher, die Zahl der im Kernsafte vorhandenen Körner immer grösser wird; je reichlicher die Körnelung wird, umsomehr wird die Färbung des Kernsaftes, bedingt durch die

eingelagerten Körner, deutlicher und gleichmässiger. Es ist wahrscheinlich, dass die von den Strahlen losgelösten und im Kernsafte vertheilten Körner noch immer durch feinste, achromatische Brücken im Zusammenhange sind und vielleicht auch bleiben. Das Kernkörperchen anlangend, so ist es zweifelhaft, ob dasselbe in diesem Entwickelungszustande des Kernes noch vorhanden ist. Der Kern zeigt aber, wie die Abbildung 7 lehrt, ganz in der Nähe seines Umfanges einen dunklen, runden, mit Andeutungen von Strahlen versehenen Fleck, der eben wegen seiner Lage als Kernkörperchen gedeutet werden könnte; andererseits machte diese Stelle aber wieder den Eindruck eines quergetroffenen Gerüststranges, wobei es aber eigenthümlich ist, dass, wenn diese Stelle einem solchen entspricht, er der einzige ist, der so nahe der Oberfläche des Kernes seine Lagerung hat. Ist diese Stelle als Kernkörperchen zu deuten, so würde das Bild lehren, dass eine Auflösung der Kernkörperchen nach Art der Strahlen der Gerüststränge stattfindet, und in der That, in den weiteren Zuständen des Kernes ist von ihm keine Spur mehr zu entdecken. Demnach würde es auch zu einer Vertheilung des Stoffes, aus dem das Kernkörperchen besteht, in den Kernsaft kommen. Die Form des Kernes wurde früher als eine runde beschrieben; man hat aber Gelegenheit, die verschiedensten Formen zu betrachten, welche gewiss bedingt sind durch die Fixirungs- und Härtungsmittel; eine nicht seltene Form ist die, wo der Kern die Form eines Haifischeies annimmt. Zu den Formveränderungen des Kernes sind auch jene zu rechnen, wo die Kernhaut den Kerninhalt mit einer welligen Linie begrenzt. Diese Aus- und Einbuchtungen beobachtete auch Schultze[1] an Amphibieneiern, der auch angibt, dass sie von C. Vogt[2], Götte[3] und Will[4] beobachtet wurden. Auch

---

[1] Untersuchungen über die Reifung und Befruchtung des Amphibieneies. Zeitschrift für wissensch. Zoologie. 45. Bd. Leipzig 1887. S. 184.

[2] Untersuchungen über die Entwicklungsgeschichte der Geburtshelferkröte. 1842. S. 3 und 4.

[3] Entwicklungsgeschichte der Unke. S. 17.

[4] Über die Entstehung des Dotters. Zoolog. Anzeiger. 1884, Nr. 167.

Gegenbaur[1] erwähnt solcher Bildungen von Keimbläschen am Kaiman und des Cypimus auratus. In Folge seiner Untersuchungen über dieses Verhalten der Kernhaut sagt O. Schultze:[2] „Sonach muss ich mit Brass die „Pseudopodien" als natürliches Vorkommniss hervorheben und es treffen die Worte Hertwig's, dass diese Bildungen durch Schrumpfung in Folge der Einwirkung der erhärtenden Reagentien entstehen, nicht zu." Was die Kernhaut des Keimbläschens der Vögel anlangt, so muss ausgesagt werden, dass sie in tadellosen Präparaten meist schön rund erscheint, und wenn die Ein- und Ausbuchtungen etwas regelmässiges wären, so würden sie wohl immer vorhanden sein. Nach meinen Befunden muss ich mich der Ansicht Hertwig's anschliessen und diese Bildungen für Kunsterzeugnisse erklären. Nebenbei mag erwähnt werden, dass ich auch an Eiern von Rana, Salamandra, welche keine Wintereier waren, vollkommen runde Kerne beobachten konnte; ebenso an den Eiern von Lacerta agilis und Hund und Mensch.

Im weiteren Verlaufe der Entwickelung des Eies nähert sich der Kern immer mehr der Oberfläche desselben und nimmt die Form einer planconvexen Linse an. An einer 620 μ langen, breiten Eizelle zeigt uns der 129 μ lange und 51 μ hohe Kern (Abbildung 8) diese Form, und seine Kernmembran die sogenannten „Pseudopodien". Gegen den zuletzt beschriebenen Zustand zeigt der Kerninhalt bedeutende Veränderungen. Die Gerüststränge sind verschwunden, dafür aber der Kerninhalt vollständig mit den chromatischen Körnern durchsetzt. Wenn gesagt wurde, die Gerüststränge seien geschwunden, so ist dies mit einer geringen Einschränkung hinzunehmen, denn in Form einer unterbrochenen elliptischen Linie sind noch geringe Reste der Gerüststränge vorhanden. Entsprechend der Abplattung des früheren kreisförmigen Kernes wurde die Grenzlinie des chromatischen Bildes, die früher auch kreisförmig war, elliptisch, denn wenn man sich die noch vorhandenen Reste der Gerüststränge zu einer Linie ergänzt, so erhält man eine Ellipse. Innerhalb dieser elliptischen Linie sieht man auch noch Reste

[1] L. c. S. 520 und 521.

[2] L. c. S. 185.

der Gerüststränge in der Richtung der kurzen Achse ziehen. In manchen Kernen fand ich diese Reste von Gerüststrängen sehr zahlreich vorhanden und immer eine auf die Längsachse des Kernes senkrechte Lage einnehmen.

Eine 30 *mm* grosse Eizelle hat den Kern (Abbildung 9) ganz an der Oberfläche gelagert; nur durch eine sehr schmale, gestrichelte Zone ist er von der Tunica adventitia noch geschieden. An dieser Stelle mag erwähnt werden, dass die Zellen der Membrana granulosa, die über der Lagerungsstätte des Kernes vorhanden sind, von den übrigen durch die bedeutende Helligkeit sich auszeichnen; auch dringen regelmässig Blutgefässe an dieser Stelle durch die Follikelwand bis fast an diese Zellage vor, dann in Schlingen umbiegend. Die schmale Zone, die die Kernoberfläche von der Tunica adventitia trennt, besteht aus derselben feinst gestrichelten Masse, wie sie sich allüberall nach einwärts von ihr vorfindet; nur ist die Masse hier viel niedriger. Der Kern stellt eine planconvexe Linse dar, welche aber an ihrer gewölbten Seite einen Eindruck erhalten hat, in welchen grosse Dotterkerne von unten her in Form eines Zapfens hineinragen. Die Kernhaut zeigt „Pseudopodien", welche aber an anderen Präparaten vollständig vermisst werden. Das Wachsthum des Kernes ist bedeutend vorgeschritten, er hat eine Länge von 351 μ und eine Höhe von 58 μ. Der Kerninhalt ist fein gekörnt, an manchen Stellen so fein, dass sie fast homogen erscheinen. Senkrecht auf die Längsachse des Kernes sieht man Körner reihenweise stehen.

Die letzte Form der Kernveränderung, die beobachtet werden konnte, und womit die Untersuchungen leider zum Abbruche kommen, zeigt eine 40 *mm* lange und 35 *mm* breite Eizelle; dieselbe ist so gross, wie in vielen Fällen der Dotter des gelegten Eies. Es kann der Vermuthung Raum gegeben werden, dass der Follikel, umsomehr da seine Wandung schon sehr dünn war, sich unmittelbar vor dem Zustande des Platzens sich befand. Man hat es im vorliegenden Falle mit einer nahezu völlig reifen Eizelle zu thun.

Der Kern (Abbildung 10), 315 μ lang und 117 μ hoch, ist mit seiner flachen Seite vollständig an die Oberfläche gerückt. Die Kernhaut scheint an manchen Stellen kaum oder gar nicht

nachweisbar; so ist das letztere an seiner flachen Seite in der ganzen Ausdehnung der Fall, denn es ist nicht anzunehmen, dass sie sich mit der Tunica adventitia vereinigt hat und so nicht mehr zu erkennen ist; an seiner gewölbten Seite ist es schwer, sich mit Bestimmtheit über sie auszusprechen; denn die Grenze zwischen Oberfläche des Kernes und den angrenzenden, in eine Reihe gestellten feinsten Dotterkörnern erzeugt stellenweise den Eindruck einer dunklen Linie, welche den Durchschnitt einer Kernhaut vortäuschen kann; von manchen Stellen kann aber bestimmt ausgesagt werden, dass keine Kernhaut existirt. Wie dem immer auch sei, so ergibt sich, dass wenn auch die Kernhaut nicht ganz geschwunden, sie doch ihrem vollen Verschwinden nahe ist. Das Schwinden der Kernhaut ist genug oft beobachtet worden und es steht auch in Übereinstimmung mit dem, dass sie ursprünglich deutlich einen doppelten Rand zeigte, welcher im Laufe der Entwickelung des Kernes verloren gegangen ist, indem sie immer feiner wird.

Der Kerninhalt erscheint wie eine homogene Masse, nur mit den stärksten Vergrösserungen lassen sich eben noch feinste Punkte nachweisen; die feinsten Chromatinkörner sind noch feiner geworden. Von einem Kernkörperchen ist nichts nachzuweisen. Eine auffallende Bildung liegt in der einen Ecke des Kerninhaltes; dort, wo die gewölbte Seite unter fast rechtem Winkel in die flache übergeht, liegt noch im Bereiche der Wölbung ein System von sechs das Licht stark brechenden, glänzenden, braungefärbten (Flemming-Behandlung, Boraxcarmin) Stäbchen. Sie machen einen rundlichen Eindruck und stossen mit den einen Enden ganz an die Kernoberfläche; daselbst macht es den Eindruck (mit Immersion betrachtet), als bestünde noch eine Kernhaut und werde dieselbe an der Berührungsstelle der Stäbchen von ihnen etwas einwärts gezogen; das andere Ende je eines Stäbchens ragt frei in den Kerninhalt hinein und ist mit einer knopfförmigen Verdickung versehen; bei einem Stäbchen hatte es den Anschein, als besässe es an der Stelle, wo es die Kernoberfläche erreicht, auch eine Anschwellung. Die Stäbchen sind ungleich lang; der längste ist nicht ganz 7·2 μ lang, der kürzeste halb so lang; die anderen weisen eine zwischen beiden Grenzen liegende Länge auf. Die Dicke nicht genau messbar; ein Theilstrich des Messoculars kann es bedecken; bei-

läufig dürften sie eine Dicke von 0·08 bis 0·1 μ besitzen. Die ungleiche Länge der Stäbchen ruft den Gedanken hervor, als wären die kürzeren ebenso lang gewesen, als das längste; indem sie aber aus dem Kerne herausrückten, so musste ihre Länge abnehmen; es konnte aber ausserhalb der Kernoberfläche von einem Stäbchen nichts wahrgenommen werden. Die Möglichkeit, dass sie mit einem Theile herausgetreten und dieser aufgelöst wurde oder innerhalb der Dotterkugeln nicht mehr sichtbar ist, ist nicht wegzuweisen. Das Aussehen der Stäbchen erinnert hinsichtlich der Farbe, des Glanzes und Lichtbrechungsvermögens an die chromatische Substanz der Gerüststränge. Noch wäre zu erwähnen, dass die Stäbchen nicht ganz gerade, sondern leicht gebogen sind; namentlich eines zeigte sich bei Immersionvergrösserung ziemlich stark gebogen. Die Deutung dieser Stäbchen dürfte wohl dahin zu richten sein, dass sie einen Zusammenhang mit der Bildung der Richtungskörperchen besitzen. Leider war es mir nicht gegönnt, weitere Eier im selben oder noch mehr vorgeschrittenen Entwicklungszustande untersuchen zu können, so dass ich mich auf die einfache Schilderung des Befundes beschränken muss.

Nach den geschilderten Befunden gehen während der Reifung der Eizelle folgende Veränderungen am Kerne vor sich:

In der jüngsten Form ist der Kern kreisrund oder kurz oval und in der Mitte der Eizelle gelegen; bald darauf wird er wieder rund (wenn er kurz oval gewesen) und liegt näher der Oberfläche der Zelle; manchmal fast dicht an der Tunica adventitia. Mit dem Grösserwerden entfernt er sich wieder, seine runde Gestalt beibehaltend und kommt in die Mitte der Zelle zu liegen. Noch wenn er in der Mitte liegt (oder wenigstens in der Nähe), tritt an einer Seite eine Abplattung ein, so dass er immer mehr die Form einer flachgewölbten Linse erhält und mit dieser abgeplatteten Seite nähert er sich immer mehr der Oberfläche des Eies, so dass er an 40 *mm* grossen Follikeln bis an die Tunica heranrückt. Während dieser Lageveränderungen nimmt der Kern an Grösse stetig zu und sein Durchmesser wächst von 9 auf 315 μ Länge und 117 μ Höhe, indem er gleichzeitig aus der Kugelform in die einer flachgewölbten Linse übergegangen ist.

Die Kernhaut ist anfangs deutlich doppelt contourirt, was mit dem Wachsen des Kernes verloren geht; sie erhält später einen einfachen Contour und wird immer dünner, bis endlich von ihr nur mehr Spuren vorhanden sind, welche wahrscheinlich schliesslich auch verschwinden, so dass der Kerninhalt an die Dotterelemente angrenzt. Es kommt also zu einer Auflösung der Kernhaut. Der Kerninhalt besteht aus dem Kernsafte, der chromatischen Substanz und dem Kernkörperchen.

Das Kernkörperchen ist in den Anfangszuständen des Kernes stets deutlich zu sehen und durchschnittlich 2·5 μ gross. Durch Färbung und Aussehen u. s. w. unterscheidet es sich von der chromatischen Substanz. Es hat stets eine periphere Lage in einer Lücke des chromatischen Netzwerkes; ob von ihm zu diesem verbindende Fäden hintreten, ist unbestimmt; mit dem Wachsen des Kernes scheint es an Ausdehnung zu gewinnen, denn bald hat es einen Durchmesser von 3·6 μ. In einem Kerne von 81 μ Durchmesser ist es noch vorhanden und wahrscheinlich auch noch in einem 117 μ grossen Kerne, wo es aber dann einer Auflösung, beziehungsweise einem Zerfalle in feinste Körner entgegengeht; in grösseren Kernen konnte es nicht mehr gefunden werden.

Der Kernsaft erscheint anfangs an den mit verschiedenen Mitteln behandelten Präparaten als eine ungemein feine, netzartige, sich nicht färbende Masse, die die engen Lücken des Kernnetzes erfüllt und in einer dünnen Schichte zwischen diesem und der Kernhaut sich ausbreitet. Bald nimmt diese Schichte zu, so dass sie eine immer breiter werdende Zone um das kugelförmige Netzwerk darstellt. Auf dem Durchschnitte erscheint der ganze geronnene Kernsaft als eine Scheibe, die im Innern den kreisförmig begrenzten Chromatinkörper trägt; anfangs ist diese Scheibe wenig gefärbt, mit den zunehmenden Veränderungen der chromatischen Substanz aber wird sie dunkler und enthält feinste dunklere Körner eingestreut. Ist die chromatische Substanz ganz aufgelöst, so bildet sie eine Masse, die durchgehends mit den Chromatinkörnern durchsetzt ist.

Die chromatische Substanz des Kernes besteht anfangs aus einem engen, dichten Netzwerke, das allmählig lockerer wird und in einen Fadenknäuel übergeht; es ist aber die Frage,

ob nicht vom Beginne an schon statt eines Netzes ein Knäuel vorhanden ist. Der Fadenknäuel nimmt an Ausdehnung zu, wird lockerer und die ihn aufbauenden Fäden beginnen einen Querbau zu zeigen, d. h. sie bestehen aus durch Achromatin verbundenen, aneinandergereihten Kugeln (Balbiani-Pfitzner'sche Kugeln). Der Querbau wird immer deutlicher, zugleich aber entsenden die Theilstücke von ihrer Oberfläche feinste Ausläufer in den umgebenden Kernsaft. Die Knäuelform der chromatischen Substanz geht verloren und an ihrer Stelle durchziehen den Kern deutlich quergebaute „Gerüststränge", die in verschiedenster Weise verschlungen sind; die Ausläufer, Strahlen der Querstücke, werden immer länger. Die Strahlen selbst zeigen bald auch einen deutlichen Querbau und wahrscheinlich senden die Theilstücke der Strahlen von ihrer Oberfläche ebenfalls Strahlen aus. Von den Enden der Strahlen lösen sich immer mehr die kleinsten Querstücke los und kommen in den Kernsaft zu liegen. Dadurch kommt es zu einem Zerfalle der chromatischen Gerüststränge, welche endlich ganz verschwinden; dafür ist aber der Kernsaft mit ihren Theilstücken ganz durchsetzt und er erscheint gekörnt. Da diese Theilstücke von ihrer Oberfläche aus, wie schon früher bemerkt wurde, ebenfalls (wahrscheinlich auch quergebaute) Strahlen zweiter Ordnung entsenden und diese auch zerfallen, so kommt es schliesslich dahin, dass der Kernsaft von den chromatischen Körnern überall durchsetzt ist, welche Körner so fein sind, dass der Kernsaft fast ein homogenes Aussehen erhält.

Das Wesen der Umänderungen der chromatischen Substanz des Kernes besteht mit wenig Worten darin, dass diese, ursprünglich in Form eines engen Netzwerkes vorhanden, an Menge zunimmt, und durch eigenthümliche Vorgänge in Form von feinsten Körnern durch den gesammten Kernsaft vertheilt wird.

Endlich, wenn es zur feinsten Vertheilung der chromatischen Substanz gekommen, bilden sich sechs chromatische Stäbchen, die mit dem einen Ende nahe der Oberfläche des Kernes aufsitzen, mit dem anderen knopfförmigen Ende in das Innere des Kernes hineinragen; dieselben sind wahrscheinlich mit der Bildung der Richtungskörperchen in Beziehung zu bringen.

Zum Schlusse mag noch erwähnt werden, dass das Wachsthum des Kernes, und das Fortschreiten der beobachteten

Vorgänge in seinem Innern nicht genau nebeneinander einhergehen müssen (meist ist es aber der Fall), wie auch die Veränderungen des Kernes mit dem Grösserwerden der Eizelle nicht immer gleich einhergehen. Im Grossen und Ganzen aber und meist besteht ein Einklang, und wenn nicht, so kann doch niemals beobachtet werden, dass eine z. B. 0·06 *mm* grosse Eizelle einen Kern zeigt, wo die chromatische Substanz schon zerfallende Gerüststränge zeigt. In einer gewissen Hinsicht findet also ein Verhältniss zwischen Grösse der Eizelle und den Reifezuständen ihres Kernes statt.

Bezüglich der einzelnen Theile des Kernes sei es gestattet, in möglichst kurzer Weise Einiges aus der Literatur anzuführen. Flemming [1] nimmt das Vorhandensein „einer besonderen, achromatischen, den Kern umgebenden Schicht“ an, „also einer wirklichen, wenn auch bei den meisten Kernarten sehr dünnen Substanzlage, welche offenbar identisch ist mit der von Retzius erwähnten einfachen „Kerngrenze“, aber nicht etwa bloss der Ausdruck der Berührungsfläche zwischen Kernzubstanz und Zellsubstanz ist. Erstens kann man diese Lage an manchen Kernen deutlich als solche sehen, so bei Eikernen, Nervenzellkernen; bei ersteren (Amphibien) ist sie vielfach so dick, dass sie deutlich einen doppelten Contour gibt.“ Diese Angaben Flemming's können bestätigt werden. An den Eikernen des Hühnchens ist anfangs immer ein deutlicher doppelter Contour der Kernhaut vorhanden und es ist nachzuweisen, wie im Verlaufe der Reifung dieselbe immer dünner wird; auch hatte ich Gelegenheit, ganz deutlich zerrissene Kernmembrane zu beobachten.

Des hellen Raumes um das Kernkörperchen wurde schon oben gedacht; an dieser Stelle möge nur nochmals erwähnt werden, dass das einzige Kernkörperchen, welches vorhanden ist, niemals ausserhalb der Gerüststränge lagert, im Gegensatze zu den Eizellen der Amphibien und Fische, wo eine Lagerung von Kernkörperchen ausserhalb der Balken vorkommt. (Flemming, l. c. S. 153.)

Die chromatische Substanz des Kernes anlangend, so ist das Vorhandensein eines Querbaues der Fäden bei anderen Eiern eine

[1] L. c. S. 167.

bekannte Thatsache. Flemming[1] gibt eine Abbildung und eine Beschreibung der chromatischen Fäden des Kernes eines jungen Eierstockeies von Siredon piciformis, welches dasselbe wie die oben beschriebenen „Gerüststränge“ der Eikerne des Eierstockeies der Hühnchen zeigt. Nachdem Flemming über den Querbau der Fäden gesprochen, äussert er sich: „Ich schliesse hier die Mittheilung über Beobachtungen von Eikernen an, die ich schon seit 1878 gewonnen habe, aber bisher unveröffentlicht liess, weil ich nicht sicher war und bin, ob man etwas davon und wie viel für Artefact halten soll oder nicht. Bei längeren Arbeiten über die Entwickelung des Ovarialeies von Amphibien und Fischen, die ich im Vereine mit Herrn cand. med. Wiebe ausführte, fand ich zunächst im Kerne des unreifen Ovarialeies von Siredon[2], an Chromsäure und Pikrinsäureschnitten mit Hämotoxylin, Pikrocarmin- oder Anilinfärbung, sehr merkwürdige und zierliche Anordnungen. (Fig. G. S. 134.)

Bei schwächeren Vergrösserungen glaubt man ein gefärbtes Strangwerk im Kern zu sehen mit verwaschenen Grenzen der Stränge, ziemlich, aber nicht ganz regelmässig im Kernraum angeordnet, alle Stränge von etwa gleicher Dicke.

Schon mit mittelstarken Linsen (Hartnack 5—7) sieht man deutlich eine irreguläre Querzeichnung dieser Stränge, mit starken Systemen, dass von diesen Querportionen feinere Fäden mit blasserer Tinction aus den Strängen herausziehen verästelt den Raum zwischen diesen durchsetzen und mit anderen Strängen zusammenhängen. Hat man, wie es in den grossen, runden Kernen vielfach zu finden ist, einen der Stränge im optischen Querschnitte vor sich, so gibt jene Ausstrahlung das Bild eines Sternes mit dunkler Mitte, blassen Strahlen. . . . . An den Alkoholpräparaten gleicher Ovarien fand ich das Gleiche, aber viel weniger regelmässig dargestellt. An Osmiumpräparaten sieht man die Strangzüge im Kern äusserst blass und ihre Quer-

[1] L. c. S. 133.

[2] Anmerkung Flemming's: „Die betreffenden Verhältnisse fanden sich übereinstimmend bei 5 weiblichen Axolotl's von 1—2 Fingerlängen Die Ovarien sind in diesem Zustande noch sehr klein. Bei 3 Thieren wurde Chromsäure nebst den anderen genannten Reagentien zur Controle zur Härtung angewandt.“

strichelung nur eben angedeutet und bei bestem Licht; gute Osmiumfärbung von Osmiumschnitten dieser Ovarien gelang mir leider bisher mit keinem Mittel.

In den Ovarien von jungen Salamandern und ebenso bei alten mit entwickelten Eierstöcken, mit deren Präparaten mich Herr Wiebe unterstützt hat, finden sich in jungen Eiern in entsprechender Grösse bei gleicher Behandlung ähnliche Verhältnisse des Kernes, nur ist die Zeichnung weniger zierlich und regelmässig. Im jungen Froschei nähert sie sich an Chromsäurepräparaten ziemlich den Bildern von Siredon, doch ist die Querstrichelung der Stränge weniger deutlich, sie erscheinen mehr gekornt; freilich sind auch die Grössenverhältnisse geringer und dadurch würde die Structur, wenn sie hier ebenso existirt, schon undeutlicher sein. An jungen Ovarialeiern verschiedener Fische im ganz frischen Zustand, wie nach Behandlung mit Reagentien, habe ich Strangwerke im Kern ähnlicher Anordnung wie bei den Amphibieneiern vielfach deutlich beobachtet, in Bezug auf Querstrichelung dieser Stränge hier noch keine Sicherheit gewonnen.“ Weiter äussert sich Flemming (l. c. S. 137), „dass man bei Ovarialeiern der Amphibien sowohl, als anderer Wirbelthiere, bei gewisser Behandlung auch sehr von den beschriebenen abweichende Bilder der Kerne erhalten kann, bei denen es sich theils um Veränderungen durch Reagentien, theils auch um verschiedene Reifestadien der Eier, sowie darum handelt, dass diese verschiedenen Stadien nicht in gleicher Weise von Reagentien beeinflusst werden. Bilder, wie ich sie hier im Sinne habe, hat kürzlich T. Iwakawa[1] von Eierstockseiern der Triton pyrrhogaster sehr treu dargestellt; ich habe solche an Alkohol-Pikrocarminpräparaten an mittelreifen Eiern verschiedener Thiere oft gehabt. Der Kern ist in einem weiten hellen Raum gelegen, als sei er geschrumpft, seine Masse homogen oder feinkörnig geronnen, darin nur die zahlreichen, oft verzerrten Nucleolen sichtbar. Iwakawa, der sich übrigens eines näheren Urtheiles über diese Bilder mit Vorsicht enthält, gibt an, dass bei Behandlung mit Pikrin-Schwefelsäure statt dessen Netzwerke

---

[1] The genesis of the egg in Triton. Quart. journ. of micr. science. Jul 1882. Nr. 87. S. 260.

in den Kernen zu sehen seien, und zeichnet solche in Fig. 19 und 27. Vielleicht würde ein stärkeres System, oder doch Chromsäurebehandlung, hier ähnliche Configurationen des Netzwerkes gezeigt haben, wie in meiner Fig. G; meine Erfahrung erstreckt sich zwar nicht auf Triton, aber man kann nicht annehmen, dass er in diesem Punkte erheblich von Fischen und Salamandern abweichen sollte". Anschliessend an letztere Angabe sei gleich bemerkt, dass ich an mit Flemming'schem Gemisch behandelten Eierstöcken von Triton ganz deutlich diese Gerüststränge beobachten konnte.

Auch Rabl[1] hat an mittelreifen Eiern vom Proteus, die mit Chrom-Ameisensäure, sowie mit Chromosminumessigsäure gehärtet und mit Saffranin gefärbt waren, diese Gerüststränge beobachtet: „Das Keimbläschen wird von einer ziemlich derben, structurlosen, durchsichtigen Hülle umschlossen, die zugleich eine Grenze gegen den früher beschriebenen inneren Dotter abgibt. An der Innenseite dieser Membran sieht man in unregelmässigen Abständen von einander kugelige, stark glänzende, wie Öltropfen aussehende Körperchen; dieselben liegen durchweg der Membran dicht an und fehlen in der Höhle der Keimbläschen vollständig. In dieser sieht man blasse, nach verschiedenen Richtungen verlaufende, undeutliche Stränge. An gehärteten Eiern sieht man auf Schnitten, wie Flemming ganz richtig angibt, schon mit mittelstarken Linsen an den Strängen eine unregelmässige Querzeichnung, und mit stärkeren Linsen kann man sich ohne Mühe überzeugen, „dass an den Querportionen feinere Fäden mit blasserer Tinction aus den Strängen herausziehen, verästelt den Raum zwischen diesen durchsetzen und mit anderen Strängen zusammenhängen. Auf dem optischen Querschnitt geben die Stränge das Bild von Sternen mit dunkler Mitte und blassen Strahlen". .... „Auffallend ist der geringe Gehalt der Gerüststränge, sowie der ganzen Keimbläschen, an färbbarer Substanz; selbst wenn die Bindegewebskörperchen sehr intensiv gefärbt sind, erscheinen die Gerüststränge der Eier noch ziemlich blass. Es ist dies auch Flemming aufgefallen; er gibt an, dass ihm eine gute Färbung von Osmiumschnitten durch die

[1] L. c. S. 318.

Ovarien von Siredon leider bisher mit keinem Mittel gelungen sei. Ich glaube, dass der Grund davon nicht so sehr in der Methode, als in der chemischen Zusammensetzung der Gerüststränge zu suchen sei."

O. Schultze[1] spricht nichts von dem Vorhandensein von Gerüststrängen im obigen Sinne im Amphibienei (Rana, Triton, Siredon), sondern nur von Fadenknäueln, die sich bei der Reifung des Amphibieneies im Kerne bilden. Flemming aber hat solche, wie früher bemerkt wurde, gesehen und ich kann beifügen, dass ausser bei Triton dieselben auch bei Rana von mir beobachtet wurden. Auch bei Lacerta habe ich sie gefunden, wo sie selbstverständlich auch nur einen bestimmten Reifezustand des Kernes, beziehungsweise der Eizelle, darstellen können, wie dies auch für die Amphibien angenommen werden muss.

Es geht aus Allem hervor, dass das Kernnetz bei Amphibien, Vögeln und Lacertilien während der Reifung der Eizelle eine ganze Reihe von Veränderungen durchmacht, und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die gleichen oder wenigstens ähnliche Veränderungen auch an den Kernen der Eizellen der übrigen Wirbelthiere sich vorfinden werden. Bei Fischen hat ja Flemming Strangwerke im Kern von ähnlicher Anordnung wie bei den Amphibieneiern vielfach deutlich beobachtet, nur in Bezug auf Querstrichelung dieser Stränge hier noch keine Sicherheit gewonnen. An Eiern von Säugethieren (Hund, Mensch) glaube ich Andeutungen von diesen Vorgängen an der chromatischen Substanz gefunden zu haben, kann mich aber mit Sicherheit darüber nicht aussprechen, da die Eierstöcke, die ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, schon seit längerer Zeit aufbewahrt und nicht mit entsprechenden Mitteln behandelt (fixirt) wurden. Nach Untersuchung von entsprechendem Materiale werde ich über die Vorgänge, anschliessend an diese Arbeit, später berichten.

b) Veränderungen am Zellleib.

Da die Tunica adventitia denselben Theilen, welchen Membrana granulosa und propria ihre Entstehung verdanken, ent-

---

[1] L. c. S. 197.

stammt, so wird dieselbe in diesem Abschnitte nur so viel berücksichtigt werden, als nothwendig ist.

Der Zellleib wird in den kleinsten Eizellen, die beobachtet wurden und die noch nackt sind, von einem Stoffe gebildet, dessen Bau zu beschreiben sehr schwer ist; manchesmal erschien er feinstreifig oder feinnetzartig, in anderen Fällen feinst gekörnt. Wahrscheinlich besteht der Zellleib aus einem feinen Netzwerke, denn Eizellen, die von einer Tunica adventitia umgeben sind und um welche die Bildung der Membrana granulosa stattfindet, zeigen einen netzartigen Bau des Zellleibes; die Maschenräume des Netzes erscheinen verhältnissmässig weit und unregelmässig. Die Stränge sind sehr blass und mit Andeutungen von feinsten, ebenso blassen, doch glänzenden Punkten versehen; sie machen den Eindruck, dass sie aus einem sehr weichen Stoffe bestehen. Wann die Tunica adventitia gebildet ist, so liegt sie dem Umfang des Zellleibes innig an. Der Bau des Zellleibes ändert sich gegen seinen Umfang zu nur sehr wenig und dies besteht darin, dass meistens das Maschenwerk lockerer erscheint. In den Eizellen, um welche eben die Follikelbildung stattgefunden, macht sich im Zellleib aber noch etwas anderes bemerkbar. An mit Chromosmiumessigsäure fixirten und mit Boraxcarmin behandelten Eierstöcken sieht man, wenn man die eben fertig gemachten Schnitte untersucht, dass im Innern des Zellleibes, ganz regellos zerstreut, manchesmal aber in dichterer Ansammlung, in der Nähe des Kernes kleine, tief schwarz gefärbte, kugelrunde, bläschenartige Gebilde vorhanden sind, wie auch von den gleichen Elementen die Zellen der Membrana granulosa durchsetzt erscheinen. Widmet man der Betrachtung dieser schwarzen Bläschen längere Zeit, so gewahrt man, dass ihre Schwärze immer mehr verloren geht, dass sie einen grauen Ton annehmen, der immer blässer wird und endlich geht die Färbung ganz verloren, so dass sie in den kleinsten Eizellen ganz unsichtbar werden; nur in etwas grösseren Follikeln (z. B. 0·3 *mm*) kann man in der Nähe des Umfanges der Eizelle die grünlich-braun gewordenen Bläschen sehen. An mit Kleinenberg'scher Flüssigkeit oder $^1/_3$ Platinchlorid behandelten Eierstöcken konnten diese Bläschen niemals wahrgenommen werden und es ist jedenfalls die Wirkung der Osmiumsäure, die sie zur

Anschauung bringt. Eigenthümlich ist, dass die Fettzellen, die im Eierstock vorkommen, die schwarze Färbung bedeutend länger erhalten; obwohl dies der Fall, so wird man diese Bläschen denn doch für Fetttropfen erklären müssen, umsomehr als auch Eimer[1] in den Eiern der grünen Eidechse und der Schildkröten, wie auch im Ei der Ringelnatter, sie gesehen hat und für Fett erklärt.

Ein regelmässiges Gebilde, welches schon in den kleinsten Eiern vorhanden ist, ist der Dotterkern. (Abbildung 3 D.) In kleinen, 0·04 *mm* grossen Eizellen ist er schon ganz deutlich wahrzunehmen; vielleicht ist sein Auftreten sogar noch in jüngeren Zuständen nachzuweisen. Er kennzeichnet sich durch seine tiefe Färbung, im Gegensatz zu dem Fadennetze des Zellleibes, welches ganz ungefärbt ist. Er stellt entweder einen der Kernwand innig anliegenden, daselbst eingedrückten rundlichen Knoten vor, oder eine dichte, streifige Masse, die an einer Stelle zwischen der Kernwand und der gegenüberliegenden Stelle des Eiumfanges ausgebreitet ist. Gewöhnlich ist die Stelle, wo sie letzterem aufsitzt, zwei- oder dreimal so breit, als die an der Kernwand. Bambeke[2] gibt auf Tafel XXVII, Abbildung 11 und 12, namentlich mit letzterer eine sehr gute Zeichnung über den Dotterkern einer sehr jungen Eizelle des Hühnchens in der eben besprochenen Form. Die eine Abbildung (11) ist nach einem Präparate Schäfer's gegeben, dessen Abhandlung[3] mir leider nicht zugänglich war. Nach einer Angabe Bambeke's (l. c. S. 817) beschreibt Schäfer den Dotterkern als „une condensation du réticulum vittelin“; er selbst sagt: „il s'agit ici, non d'une couche limite séparant deux parties constituantes du corps protoplasmatique cellulaire ou ovulaire, ni de replis d'une membrane, mais d'une condensation sous forme de faisceau du réticulum cellulaire“.

---

[1] Untersuchungen über die Eier der Reptilien. Arch. f. mikr. Anat. 8. Band. 1872. S. 226.

[2] Archives de Biologie, Paris 1883. Tome IV. Constitutions a l'histoire de la constitution de l'oeuf. Pag. 803.

[3] On the structure of the immature ovarian Ovum in the common Fowl and in the Rabbit etc. (Fron the proceedings of the Royal Society 1880. Nr. 202.)

Ob der Dotterkern nun in der einen oder anderen Form auftritt, immer findet man, dass er eine tief gefärbte Stelle des Zellleibes darstellt, sich so vom übrigen Theile deutlich abhebt, dementsprechend er sehr leicht zu beobachten ist. Wenn er die Form eines Knotens besitzt, so ist sein Aufbau sehr schwer zu ermitteln; er stellt eine sehr dichte Masse dar, die fast den Eindruck der Gleichartigkeit macht; tritt er in Form eines Stranges zwischen Kernwand und Eioberfläche auf, so ist sein streifiges, zum Theil netzartiges Aussehen unschwer zu erkennen. Ob sein Auftreten nun in dieser oder jener Form stattfindet, immer ist zu beobachten, dass von ihm Ausläufer in die Balken des Zellleibes einstrahlen, und da seine Ausläufer sich ebenso schön färben wie er, so erscheinen die mit solchen Strahlen versehenen Balken des Netzes des Zellleibes deutlich gefärbt und heben sich von den anderen ungefärbten ab. Mit dem Wachsthum der Zelle kommt es dahin, dass die Fortsätze des Dotterkernes immer reichlicher werden, demzufolge wegen ihres eben erwähnten Verhaltens zum Netze des Zellleibes dasselbe immer mehr an Färbung gewinnt und deutlicher wird. Endlich kommt es dahin, dass die gesammten Stränge des Protoplasmaleibes der Zelle gefärbt und deutlich erscheinen und der Dotterkern verschwindet oder nahe dem Verschwinden ist. In welcher feineren Beziehung aber der Dotterkern mit seinen Strahlen zum ursprünglichen netzartigen Protoplasmaleib der Eizelle steht, das vermag ich nicht anzugeben; wird der letztere aufgelöst und tritt an dessen Stelle das vom Dotterkern auslaufende Netz oder verbinden sich die Balken des letzteren mit denen der ersteren auf das engste, all darüber kann nichts mit Bestimmtheit ausgesagt werden. Soviel steht fest, dass ursprünglich das Netzwerk des Protoplasmaleibes der Eizelle weitmaschig und sehr zart ist, und das Farbmittel nicht aufnimmt; je mehr der Dotterkern sich verästelnde und mit einander sich verbindende Stränge, welche das Farbmittel sehr leicht aufnehmen, entsendet, umsomehr schwindet das ursprüngliche, blasse, zarte Netz des Zellleibes, so dass endlich das Netzwerk des Protoplasmaleibes der Zelle aus deutlichen, gut gefärbten Strängen aufgebaut erscheint. Dieses an Stelle des ersteren getretene Netzwerk zeigt viel engere Maschen, enthält aber andererseits

in den Strängen dieselben punktförmigen, feinen Körner eingestreut, wie sie sich in den Strängen des ersten ungefärbten Netzwerkes vorfanden. Die gröberen Balken des neu entstandenen Netzwerkes zeigen meist eine radiäre Anordnung. Die Zeit der Vollendung der Umwandlung des ersten Netzwerkes in das zweite steht nicht im Zusammenhang mit bestimmten Reifezuständen des Kernes. Anstatt eines Dotterkernes, der also mit seinen Ausläufern in wesentlicher Beziehung zum Protoplasmaleib der Zelle steht, und der immer vorhanden ist (im Gegensatze zu Angaben, dass er nicht immer angetroffen wird und ein bedeutungsloses Gebilde ist), können auch zwei, ja drei unter einander verbundene Dotterkerne auftreten, die immer in der Nähe der Kernwandung liegen und wovon wenigstens einer ihr wie angelöthet erscheint, so dass zwischen beiden nicht der feinste Spalt wahrgenommen werden kann.

Eine eigenthümliche Form des Dotterkernes fand ich einigemale; sie besteht darin, dass derselbe in Form einer ringförmigen Masse um die Kernwand auftritt und nach allen Seiten die gefärbten Strahlen in den ungefärbten Zellleib entsendet und die Umwandlung des letzteren herbeiführt. Ist dies geschehen, so bildet sich eine neue, dichte, sich stark färbende Masse um die Kernwandung, welche neuerdings tiefer gefärbte Strahlen als früher allseitig entsendet und die Umwandlung des soeben erzeugten Netzwerkes in ein neues, dichteres, sich noch mehr färbendes herbeiführt. An Abbildung 12 ist die gleichsam schichtenweise Überführung des ursprünglichen sich nicht färbenden Netzwerkes in das bleibende zu ersehen: *a*) ursprüngliches Netzwerk, *b*) Netzwerk vom ersten ringförmigen Dotterkern, welches das erstere gleichsam verdrängt, während es vom *c*), dem vom zweiten entstandenen Dotterkerne *d*) abgegebenen Strahlen zum Verschwinden gebracht wird. Ich finde nichts vor, welches zur Deutung als einer pathologischen Bildung Veranlassung geben könnte.

Der Dotterkern ist eine Bildung, die im Thierreiche eine weite Verbreitung findet. Bei Schütz[1] findet sich eine Zusammenstellung der Thiere, bei welchen er überall und von wem er

---

[1] Über den Dotterkern. Inaug.-Diss. 1882.

beobachtet wurde. Ich erwähne nur, dass er von Gegenbaur, Cramer, Balbiani bei Vögeln und von Eimer bei Reptilien gesehen wurde. Die Meinungen über seine Beziehungen zur Eizelle sind verschieden und ohne auf diese einzugehen, glaube ich am besten zu handeln, wenn ich wegen dieser Frage einfach auf den oben mitgetheilten Befund verweise.

Die bisher aufgetretenen Veränderungen des Zellleibes lassen sich kurz zusammenfassen; sie bestehen darin, dass in dem ursprünglich zarten, blassen, sich nicht färbenden[1], weitmaschigen Netze des Zellleibes ein der Kernwand innig anliegendes, dichtes, sich sehr stark färbendes Gebilde der Dotterkern, auftritt. Dieser entsendet allseitig untereinander verbundene Strahlen, die sich ebenso färben wie er, welches Netzwerk das erste zum Verschwinden bringt, so dass an dessen Stelle ein engmaschiges, sich gut färbendes zu liegen kommt, dessen Balken von eben denselben feinsten Körnern durchsetzt sind, wie es beim Ersten der Fall war. Diese Veränderungen sind weder an bestimmte Grössen der Eizellen, noch an bestimmte Reifezustände des Kernes gebunden; man kann annehmen, dass gewöhnlich an 0·2 bis 0·4 *mm* grossen Eizellen dieses neue Netzwerk gut ausgebildet ist.

Die weiteren Veränderungen bestehen darin, dass, abgesehen von dem Wachsthume der Eizelle und dem damit einhergehenden Wachsthume des Netzwerkes des Zellleibes, das Netzwerk immer feiner wird, d. h. die Lücken desselben werden immer kleiner. Die in den Strängen enthaltenen feinen runden Körner werden deutlicher und reichlicher, so reichlich, dass die Grundsubstanz der Balken, welche die massenhaften dunklen Körner enthalten, fast kaum sichtbar ist, und es den Eindruck macht, als bestünde der ganze Zellleib aus einem netzartigen Haufen von unendlich vielen, kleinen, dunklen (an Osmiumpräparaten bei hoher Einstellung lichten bei tiefer Einstellung schwarzen, glänzenden) Körnern, die durch eine feinste Masse in ihrer Lage gehalten werden. Beobachtet man manche

[1] Die Angaben über Färbung und Nichtfärbung beziehen sich auf mit Kleinenberg'scher Flüssigkeit fixirten, in Weingeist gehärteten und mit Boraxcarmin behandelten Präparaten.

Stellen, namentlich in der Nähe des Innern der Zelle, genauer, so zeigen einzelne Körner schon eine Grösse von 1—2 μ, die von einem hellen Hofe umgeben, anscheinend in einer Lücke des Netzwerkes liegen. Da der glänzende Saum aber gewiss nichts anderes als eine Reflexerscheinung ist, so dürfte die Annahme richtig sein, dass sie in einer sehr feinen, fast gleichartigen Masse eingebettet liegen. Mit dem Wachsthum des Zellleibes vergrössern sich alle Körner, die Maschenräume werden weiter und die Folge ist, dass der Zellleib aus einem grobmaschigen Netzwerke aufgebaut ist, in dessen Lücken die verschieden grossen (1—2 μ), glänzenden Dotterkörner liegen. Sie liegen aber in den Lücken nicht frei, sondern werden von einer feinsten Masse eingehüllt, welche in dem Bau feiner erscheint, als das mit feinsten Punkten versehene grobe Balkenwerk. Das Grösserwerden der Maschenräume und Wachsthum der Kugeln beginnt im Innern der Eizelle und schreitet gegen deren Umfang fort, ohne ihn aber zu erreichen, so dass sich eine Rindenschichte (ursprüngliches Eiprotoplasma), feinkörnig und feingenetzt, von dem übrigen weitmaschigen, mit verhältnissmässig grossen Dotterkörnern versehenen Inhalte des Zellleibes absetzt. Während gleich zu besprechende Veränderungen an dieser Rindenschichte auftreten, vergrössern sich die Dotterkugeln des Eiinnern bis auf 12—15 μ, die fast gleichartige Masse, die sie umgibt, breitet sich aus und die Balken des Netzes werden dünner; das Eiinnere erhält ein Aussehen, wie es der unterste Theil der Abbildung 11 bei *d* zeigt.

Dieses so veränderte Eiinnere grenzt an die früher erwähnte Rindenschichte, welche verhältnissmässig breit ist, an. Die feinkörnige und feinnetzige Rindenschichte grenzt aber gegen das Eiinnere nicht scharf ab, sondern man findet, dass sie gegen dasselbe zu grobnetzig wird und in den Lücken der immer mehr sich dem Aussehen des Eiinnern nähernden an es angrenzenden Rindenschichte . finden sich Dotterkörner in verschiedenen Grössen eingelagert, deren Grösse von aussen nach innen zunimmt. Mit dem Wachsthum des Eies wird die Rindenschichte immer schmäler, dadurch, dass der innere Antheil derselben immer mehr das Aussehen und Verhalten des Eiinnern gewinnt, und es kommt endlich zu einem Zustande, wo bei einem 4 *mm* grossen Ei sie ein Aussehen, wie es Abbildung 11 bei *Ri* und *Re*

zeigt gewinnt. Sie ist 17·3 μ dick, während sie bei einem 2 *mm* grossen Ei noch 98 μ aufwies. Nach einwärts von ihr finden sich kleinere Maschenräume und Dotterkugeln, aus ihren inneren Antheilen durch Wachsthum hervorgegangen. An der Rindenschichte lassen sich zwei Abtheilungen unterscheiden, eine äussere und eine innere; die äussere scheint nur aus feinsten Körnern zu bestehen, während die innere allmälig grösser werdende Kugeln enthält; mit anderen Worten, die Körner des äusseren Theiles der Rindenschichte vermehren sich und nehmen an Grösse zu und die grösser gewordenen kommen in den inneren Antheil der Rindenschichte zu liegen, wo sie weiter wachsend, immer näher dem Eiinnern zu liegen kommen und endlich die äusserste Schichte des Eiinnern darstellen.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass die weitere Dotterbildung an dem Eiumfange erfolgt, und dass die Rindenschichte es ist, welche, indem die sie aufbauenden kleinsten Körner (kleinste Dotterelemente) immer grösser werden, zu Dotterkugeln heranwachsen, die dann an den zuerst gebildeten Dotter herantreten, die Bildungsstätte für die neuentstehenden Dotterkugeln abgibt. Indem fort und fort von der Rinde neue Schichten gebildet werden, erklärt sich der concentrische Bau des Dotters.

Es wurde gezeigt, dass die Dotterbildung in zweierlei Weise einhergeht. Der erste Dotter entsteht durch unmittelbares Heranwachsen der im Netzwerk des Zellleibes (schon a priori) vorhandenen feinsten Körner zu Dotterkugeln; der zweite geht aus dem verbleibenden Überreste desselben, der zur Rindenschichte wird, hervor. Der erste Dotter stellt den centralen Dotter vor, um welchen sich schichtenweise nach Art von Kugelschalen Rindendotter lagert. Hiemit ist im Einklange das Durchschnittsbild des fertigen Dotters, wo die Latebra den verhältnissmässig klein gebliebenen, ursprünglichen centralen Dotter darstellt, während die sie umgebenden concentrischen Rindenschichten, den Rindendotterschichten des sich entwickelnden Eies gleichkommen.

Bis jetzt wurde einer ganz auffallenden Bildung, die zwischen Rinde und Tunica adventitia auftritt, keine Erwähnung gethan.

Gewöhnlich zur Zeit des Auftretens des Rindendotters bemerkt man, wie zwischen Tunica adventitia und Dotterrinde sich

ein heller Saum bemerkbar macht, welcher an Ausdehnung stets zunimmt, so dass er an 4*mm* grossen Eiern eine Dicke von 13 μ besitzt. Dieser Saum, welcher in Form eines Ringes (auf dem Durchschnitte) die Rindenschichte umgibt (Abbildung 11 *Zr*), besteht aus feinsten Streifen, welche die denkbar feinsten Zwischenräume zwischen sich lassen und einerseits dicht an die Tunica adventitia, andererseits an die Rindenschichte angrenzen; er stellt die Zona radiata (Waldeyer's) dar. Die Zona radiata ist nicht ein Gebilde, welches aus einem Stoffe besteht, der von zahlreichen radiär gestellten Canälen durchsetzt ist, wo dann die Strichelung gleichsam die Scheidewände zwischen ihnen darstellt, sondern sie besteht aus einem System von feinsten, eng aneinanderliegenden Fasern. An sehr feinen Schnitten oder auch an Rissstellen hat man hinreichend Gelegenheit, zu beobachten, wie diese Fasern in die Rindenschichte reichen und da mit dem zwischen den elementaren Dotterkörnern liegenden Plasmanetze sich verbinden; ja man kann unter Umständen beobachten, wie sich die Fäden bis zum Plasmanetze, welches an die Rindenschichte angrenzt, erstrecken.

Andererseits erstrecken sich die Fäden der Zona radiata bis an die Tunica adventitia und es macht den Eindruck, als ob sie hier, mit ihr innig verbunden, endigen. Es lässt sich aber wieder nachweisen, dass die Fäden mit den Zellen der Membrana granulosa zusammenhängen, dass sie nichts anderes sind, als Fortsätze derselben, welche durch die Tunica hindurch gehen, und mit dem Plasmanetze des Dotters in Verbindung treten. An Stellen, wo die Zellen der Membrana granulosa zufällig oder künstlich von der Tunica adventitia losgerissen wurden, sieht man an ihrem gegen die Tunica gerichteten Rande massenhaft diese feinsten Ausläufer. Ja, es wurde in einem Falle, wo die Tunica adventitia gerissen war, beobachtet, wie die Fäden der Zellen sich bis zum Netzwerke des Eies ununterbrochen erstreckten.

Aus diesem geht hervor, dass die Zona radiata ein Erzeugniss der Zellen der Membrana granulosa ist, also nicht zum Ei im engeren Sinne gehört, so dass dasselbe mit dem Rande der Rindenschichte seine eigentliche Begrenzung findet. Das eigenthümliche Verhalten dieser Ausläufer der Granulosazellen lässt meinen, dass sie es sind, welche die zur Bildung des

Dotters nöthigen Stoffe von aussen leiten; dies findet darin auch seine Begründung, dass zur Zeit, als die Bildung der Rindendotterschichten anfängt, die Zona radiata zur Entwickelung kommt und von da an an Ausdehnung immer mehr zunimmt; andererseits aber, wenn die Dotterbildung ihrem Ende entgegengeht oder aufhört, sie dünner wird und endlich sich in eine Art faserigen, filzigen Gewebes umwandelt.

Eimer[1] hat beim Ringelnatterei beobachtet, dass die Rindenschichte, solange sie noch feinkörnig ist und nachdem der Follikel eine gewisse Grösse erreicht hat, sehr schön radiär gestreift ist, und zwar in zweierlei Weise: „einmal ziehen gröbere, oft messbar dicke Fäden, ungleich grosse Zwischenräume zwischen sich lassend, von der Dotterhaut an durch sie hindurch und gehen direct in die nach aussen schauenden Zacken der inneren Rinde über, von welcher früher die Rede war. Andererseits aber lassen sie sich zuweilen durch Dotterhaut und Zone hindurch verfolgen und es lässt sich erkennen, dass sie Fortsätze der Epithelzellen der Granulosa sind. Zweitens sieht man häufig auch die Zwischenräume, welche diese Ausläufer zwischen sich lassen, ungemein fein und fast regelmässig radiär gestreift. Die Streifung ist hier durch äusserst zarte, dicht aneinanderliegende Linien hervorgebracht, die sich nach innen in dem innerhalb der Rindenschichte liegenden Dotter verlieren, in welchen man sie hie und da ziemlich weit hinein verfolgen kann. Diese Linien scheinen oft aus sehr kleinen aneinandergereihten Körnchen zu bestehen. Es ist wahrscheinlich, dass auch sie auf Ausläufer der Epithelzellen zurückgeführt werden müssen. Lange bevor ich die Streifung der Rindenschichte gesehen hatte, war es mir nämlich gelungen, Granulosazellen mit ungemein langen und feinen Fortsätzen zu isoliren — oft von der vier- und sechsfachen Länge des Zellkörpers — mit welchem zuweilen noch Stücke des Maschennetzes, das ich ebenfalls erst später im Ei fand im Zusammenhange waren; manchmal lagen sogar noch Dotterelemente in den mit den Epithelien in Verbindung stehenden Maschenstücken. Ich isolirte aber auch Zellen, deren unmessbar feine Fortsätze wie aus den feinsten

---

[1] L. c. S. 228.

aneinandergereihten Körnchen zusammengesetzt schienen und welche der feinen Streifung der Rindenschichte entsprachen.

Es stehen demnach die Epithelzellen der Granulosa des Natterneies, worüber übrigens später noch weiter gesprochen werden soll, durch zarte Ausläufer in directer Verbindung mit der inneren Rinde und mit dem Maschennetze im Ei. Gleich diesen beiden verschwinden die Ausläufer später, dann nämlich, wenn die körnige Rindenschichte in Dotterelemente verwandelt wird."

Waldeyer[1] sagt von der Zona radiata, dass sie anfangs unmessbar dünn ist und dann an Stärke allmälig zunimmt; sie zerfällt leicht in haarähnliche Elemente, die wie Flimmerhaare aus dem Protoplasma der Cylinderzellen (des Follikelepithels) hervorgehen. „Am anderen Ende löst sich, wie man bei starken Vergrösserungen deutlich wahrnimmt, diese anscheinend membranöse Schichte direct, durch einfachen Zerfall der kleinen stäbchenförmigen Elemente, in die feinkörnige Rindendottermasse, die Molekularschicht, auf. Die directe Beobachtung sowohl, wie der sonderbare Umstand, dass die Zona radiata sich später vollkommen verliert und bis auf ihre alleräusserste, ganz dünne Schichte schwindet, sprechen dafür. Diese äusserste basale Schichte ist dann die eigentliche Dotterhaut. Letztere entsteht also nicht aus der Zonoidschichte des Hauptdotters, hat mit dem letzteren überhaupt gar nichts zu thun, sondern ist eine innere Basalschicht des Follikelepithels, und zwar vorzugsweise derjenigen Zellen desselben, welche ihr breiteres Ende nach innen wenden. Mit dieser Entstehungsgeschichte der Dotterhaut ist zugleich auch die Entwicklung des Nebendotters gegeben. Derselbe ist, wie sich ohne Weiters herausstellt, eine Production des Follikelepithels .... Das Protoplasma des Follikelepithels metamorphosirt sich an seinem inneren Ende zunächst in eine festere basale Masse, die Zona radiata, die aber fortwährend wieder körnig zerfällt und zunächst die Molekularschicht des Nebendotters bildet."

In einer späteren Abhandlung gibt Eimer[2] an, dass beim Hühnchen zwischen Chorion (Tunica adventitia mihi) und der

[1] L. c. S. 62.

[2] Untersuchungen über die Eier der Reptilien. II. Zugleich Beobachtungen am Fisch- und Vogelei. Archiv für mikr. Anatomie. 8. Band. Bonn, 1872. S. 416.

Rindenschicht die Elemente der Zona radiata liegen. Dieselben seien feine Fäden, welche sowohl dem Chorion fest aufsitzen, als mit der Rindenschichte innig zusammenzuhängen scheinen. An grösseren Eiern werde die Zona radiata schmäler und wahrscheinlich sind sie und die Zona pellucida bei den übrigen Wirbelthieren identisch. Mit Beginn der Auflösung der Zona treten an Stelle der Stäbchen feine Fäden, die durch irgend welche Störung, sogar leicht in ihrer gegenwärtigen Stellung, verschoben, unregelmässig verbogen werden können. Zuweilen fand Eimer eine deutliche Streifung der Rindenschicht des Dotters, welche auf Ausläufer der Follikelepithelzellen zurückgeführt werden muss, wie dies beim Ringelnatterei der Fall ist.

Aus den gemachten Anführungen und denen Waldeyer's und Eimer's geht hervor, dass die Zona radiata im innigen Zusammenhange mit den Zellen der Membrana granulosa steht, dass sie nichts anderes als deren Ausläufer darstellt; sie ist also kein Erzeugniss der Eizelle und gehört ihr nicht an. Beide Autoren bringen sie in Beziehung zur Ernährung oder Bildung des Dotters. Während aber nach Waldeyer die Entstehung der Rindenschichte auf einer Abscheidung von Seite der Zellen der Membrana granulosa beruht, indem die von diesen entsendeten Fortsätze (Zona radiata) zu den Körnchen der Rindenschicht zerfallen, ist Eimer [1] der Ansicht, dass die mit ihren Fortsätzen (Zona radiata) in den Dotter hineinragenden Follikelepithelzellen es sind, welche eine Zeitlang die Wege für das Ernährungsmaterial des Eies abgeben. Ein Zerfallen dieser Fortsätze der Zellen der Membrana granulosa, beziehungsweise der Fasern der Zona radiata, konnte nach den gemachten Untersuchungen nicht beobachtet werden und so bleibt nichts anderes übrig, als dieselben als Nährwege anzusehen und der Ansicht Eimer's beizustimmen. Dass aber diese Wege nur eine Zeit lang, wie Eimer annimmt, bestehen sollen, ist gewiss nicht richtig; diese Wege bleiben so lange erhalten, als noch Rindendotter erzeugt wird. Eimer musste zu dem Glauben des nur zeitweiligen Vorhandenseins dieser Wege kommen, da er annimmt, dass zu einer gewissen Zeit das Follikelepithel schwindet und er sagt, [2] nach-

---

[1] L. c. S. 428.
[2] L. c. S. 429.

dem er die grosse Bedeutung des Follikelepithels für das Wachsthum des Eies betont hat: „Es frägt sich aber, ob es an demselben nicht doch noch einen mehr activen Antheil nimmt, ob es nämlich nicht, nachdem es seine Rolle als Leitungsapparat für Zufuhr und Abfuhr und vielleicht als Filtrationsapparat erfüllt hat, durch die Poren der Eihüllen, beziehungsweise durch die eigenen, in den Poren steckenden Fortsätze, welche Röhrchen darstellen, vom Ei gewissermassen aufgesaugt wird, so dass es allerdings zuletzt noch in diesem aufginge."

Das Follikelepithel, beziehungsweise die Zellen der Membrana granulosa, gehen aber nicht zu Grunde, sondern bleiben bis zur vollständigen Ausbildung des Dotters erhalten; dann wohl gehen sie einer Degeneration entgegen, aber zu einer Zeit, wo eben das Ei aus dem Follikel auszutreten im Begriffe ist. Gegenbaur[1] anerkennt das Vorhandensein von Epithelzellen in Follikeln, wo. die Eier der Reife nahe sind, indem er sagt: „Die Form der Epithelzellen besteht nämlich bis zur völligen Reife der Eier nicht gleichmässig fort, und Eier, die der Reife nahe sind, besitzen im Follikelepithele keine langgezogenen Cylinderzellen mehr, sondern solche, die entschieden kürzer und gedrungener gestaltet sind .... Nach dem Austritte eines Eies bemerkt man auch im Calyx jedesmal die Reste des Epithels als eine weissliche, rahmähnliche Masse, deren Elementartheile wieder den oberwähnten ähnliche Körnchenhaufen sind." Auch Waldeyer[2] gibt an, dass nach Ausstossung des Eies der Innenfläche des Calyx die Follikelepithelzellen aufsitzen und er wendet sich gegen His. der angibt, dass im Calyx keine Epithelzellen mehr angetroffen würden. Auch Cramer[3] sagt dasselbe aus.

Da nun, wie aus dem Gemeldeten hervorgeht, die Follikelepithelzellen bis zur Zeit der Reife des Eies vorhanden sind, so können auch die früher erwähnten Nahrungswege länger bestehen, als Eimer angibt.

Früher wurden Angaben über die Dotterbildung gemacht und es frägt sich, ob dieselben im Einklange mit den bestehen-

[1] L. c. S. 524.
[2] L. c. S. 61.
[3] L. c.

den Ansichten sind oder nicht. Um diese Frage zu erörtern, wird es vielleicht nicht unzweckmässig sein, den Vorgang der Dotterbildung, wie er von mir gefunden wurde, nochmals kurz anzugeben. Der Zellleib des eben von einem Follikel eingehüllten Eies besteht aus einem lockeren Maschennetze, in dessen Balken die feinsten Körnchen eingestreut sind; mit dem Wachsthum der Zelle kommt es zu einer massenhaften Vermehrung jener feinsten Körner und das Netz wird engmaschig. Die Vermehrung der Körner wird eine solch grosse, dass das Plasmanetz kaum sichtbar ist. Die mehr im Innern liegenden Körner beginnen zu wachsen und wandeln sich zu Dotterkugeln um. Dieser Vorgang, der gleichzeitig von einem Grösserwerden der Lücken des Netzes begleitet ist, schreitet vom Innern der Zelle gegen dessen Umfang vor, ohne ihn zu erreichen. Auf diese Weise grenzt sich eine engmaschige, mit feinsten Körnchen versehene (ursprüngliche) Protoplasmamasse, die die eben besprochenen Veränderungen nicht eingegangen, gegen eine centrale Masse, welche in Dotter ungebildet ist, ab. Aus dieser Rindensubstanz entstehen fort und fort durch Anwachsen der körnchenartigen Elemente Dotterkugeln, welche sich entsprechend, ihrem Entstehen, in concentrischen Schichten um die central gelegene Dottermasse als Rindendotterschichten anlegen. Die Herkunft der Dotterkugeln des centralen, wie des Rindendotters ist schliesslich die gleiche; bei beiden geht die Entwickelung aus den im Plasmanetze vorhandenen feinsten Körnern (elementaren Dotterkugeln) vor sich. Die ersten dieser sind schon im Zellleibe der jüngsten Zustände der Eizelle vorhanden und ihre weitere Vermehrung kann nur durch Theilungsvorgänge, die sie eingehen müssen, erfolgen, da eine Einwanderung von aussen bestimmt nicht stattfindet. (Von aussen findet vermittelst der Fortsätze der Zellen der Membrana granulosa, welche erstere die Zona radiata darstellen, wahrscheinlich nur ein Eindringen nährender Stoffe, die die Zelle zu Wachsthum und Aufbau ihrer Theile benöthiget, statt.) Die gebildeten Dotterkugeln stellen den weissen Dotter her, aus welchem der gelbe durch Umwandlung der weissen Kugeln erfolgt. (Es ist sehr wahrscheinlich, dass der central gelegene Dotter als weisser bestehen bleibt und die Latebra des fertigen Eies darstellt, während der aus der Rinde entstandene Dotter

die Umbildung in gelben Dotter eingeht, welcher die Latebra in concentrischen Schichtungen umgibt. Demzufolge zeigt das fertige Ei noch ganz deutlich die stattgehabten Vorgänge seiner Entwickelung). Hat die Eizelle den Reifezustand erreicht, oder nähert sie sich demselben, so hört die Bildung der concentrischen Schichten auf und die körnigen Elemente der Rindenschichte vermehren sich, wachsen zu Dotterkugeln heran, die aber keine Umbildung, mit Ausnahme der inneren Antheile, in gelben Dotter eingehen, so dass der gelbe Dotter des fertigen Eies von einer weissen Dotterschichte überzogen ist, die gleichsam eine bleibende sich nicht mehr ändernde Rindenschichte (wie sie ja immer bestand) darstellt.

Nach Gegenbaur[1] ist der Zellleib ursprünglich homogen, „zeigt aber sehr bald Trübungen, indem die Ablagerung feiner Molekel auftritt.“ Diese stark lichtbrechenden Molekel-Dotterkörnchen wachsen zu grösseren Körnchen aus und diese zu bläschenähnlichen Gebilden. Die Bildung des Dotters beginnt im Innern und schreitet von da nach dem Umfange der Zelle zu. Hier beginnt dann nach innen zu die Umwandlung des weissen Dotters in gelben Dotter. „Dabei[2] vergrössert sich der gesammte Dotter und um das Keimbläschen herum findet eine fortlaufende Neubildung der jüngeren Formen statt, die da, wo sie an die schon gebildete gelbe Dotterschichte grenzen, immer wieder in den Umwandlungsprocess eingehen. Aus diesem Vorgange erklärt sich zugleich der Bau des reifen Dotters.“ Zwischen Gegenbaur's Befund und dem meinen ergeben sich Unterschiede, die darin bestehen, dass nach Gegenbaur der Zellleib ursprünglich homogen ist, in welchem dann die Ablagerung feinster Molekel stattfindet, während oben gezeigt wurde, dass schon in den jüngsten Zuständen das Plasmanetz feinst gekörnt ist. In dem Heranwachsen dieser Körner zu Dotterkugeln aber sind die Ansichten übereinstimmend, während in der weiteren Bildung des Dotters sie wieder gegensätzlich werden. Während weiterer Dotter nach meinem Befunde aus der entstandenen Rindenschichte hervorgeht, lässt Gegenbaur um das Keimbläschen

[1] L. c. 503.
[2] L. c. 508.

herum fort und fort neue Dotterelemente entstehen und erklärt aus diesem Vorgange zugleich den Bau des reifen Dotters. Dementsprechend wären die peripheren Schichten des Dotters die ältesten, die innern die jüngsten; es ist aber, wie aus obigem hervorgeht, gerade das Umgekehrte der Fall.

Die Ansicht von Eimer[1] über die Bildung des Dotters bei Reptilieneiern nähert sich vielmehr meinem Befunde. Wie Gegenbaur, lässt auch er den ersten Dotter im Innern entstehen und nach dem Umfang fortschreiten, aber bevor dieser erreicht wird, hört die Umwandlung des ursprünglichen Eiinhaltes auf, so dass ein peripherer Theil des ursprünglichen Eiinhaltes als Rindenschichte übrig bleibt. Dann aber wird „die ganze Rindenschicht in allen ihren Theilen ziemlich gleichzeitig von der Umwandlung in Dotter ergriffen, so dass mit einem Male durch ihre ganze Breite hindurch an Grösse nicht allzu verschiedene Dotterelemente auftreten.[2] Mit Ausnahme dieser letzteren Angabe würde sich eine ziemlich weite Übereinstimmung mit meinen Befunden ergeben. Gegenbaur fand bei dem Wendehals und Eimer bei den Reptilien aber auch noch eine andere Art der Dotterbildung, die neben der erwähnten einhergeht. Vom Dotterkerne aus, den Gegenbaur bei dem Wendehals constant antraf, und der nach Eimer auch bei dem Reptilien gefunden wird, fände eine zweite Dotterbildung statt, die neben der ersten einhergeht. Diese Art der Dotterbildung wird von beiden Autoren nicht übereinstimmend geschildert. Nach meinen Untersuchungen über den Dotterkern beim Hühnchenei hat der Dotterkern mit einer Dotterbildung nichts zu schaffen; seine Bedeutung wurde früher erörtert.

Waldeyer[3], der das reife meroblastische Ei als Zelle an nimmt, unterschied in seinem Buche „Eierstock und Ei“, wie His einen Hauptdotter und Nebendotter. Der erstere ist das ursprüngliche Zellprotoplasma des Eies, über dessen Wachsthum, Quellung seiner Körner, Eintreten von Granulosazellen, Aufnahme von Blut-

---

[1] L. c. 221.

[2] L. c. S. 223.

[3] Archiv für mikr. Anatomie. 31. Band. S. 387. Notiz in der Abhandlung von Nagel: Das menschliche Ei.

bestandtheilen sich keine sichere Entscheidung geben lasse. Der Nebendotter wäre ein Erzeugniss des Follikelepithels, indem die „Bestandtheile des Protoplasma der Granulosa direct durch körnigen Zerfall und nachherige Aufquellung in die weisse Dottermasse übergehen.“ [1]

Später ändere sich die Bildung des Nebendotters einigermassen, indem sich das Protoplasma des Follikelepithels an seinem innern Ende in die Zona radiata umwandle, die aber fortwährend wieder körnig zerfalle und zunächst die Molekularschicht des Nebendotters bilde. Insoferne Waldeyer eine centrale und auch periphere Entstehung des Dotters annimmt, kann ich seinen 1870 gemachten Angaben beistimmen, nicht aber der näheren Art der Bildung des Dotters.

Hinsichtlich der Angaben von His [2] sei nur erwähnt, dass ich ein Hineinwandern der Granulosazellen in den Hauptdotter niemals gefunden habe, und dass die Eizelle von aussen überhaupt nichts als ernährende, flüssige Stoffe, auf dem Wege der Zona radiata erhält, so dass sie stets die Eigenthümlichkeit einer Zelle bewahrt.

In der Ansicht über die Dotterbildung schliesst sich Cramer [3] der Ansicht von Gegenbaur an und es gilt hiefür das an betreffender Stelle erwähnte.

Auch Van Beneden [4] kommt in seinen Anschauungen über diesen Gegenstand denen Gegenbaur's ziemlich gleich, nur hatte er schon in den jüngsten Zuständen der Eizelle in ihrem Protoplasma glänzende Körner gesehen, die zu Dotterkugeln heranwachsen.

Die Art und Weise der Dotterbildung, wie sie Sarasin [5] beim Reptilienei gefunden, konnte beim Vogelei nicht gefunden werden; besonders war es nicht gelungen, den „Herd der Dotterbildung“ zu finden.

---

[1] Eierstock und Ei. S. 63.

[2] Untersuchungen über die erste Anlage des Wirbelthierleibes. Leipzig 1868.

[3] L. c.

[4] L. c. S. 203—206.

[5] Reifung und Furchung des Reptilieneies. Arbeiten aus den zoologisch-zootomischen Institute in Würzburg. 6. Band. Wiesbaden 1883. S. 159.

c) Veränderungen an der Tunica adventitia und Zona radiata.

Die Bildung der Tunica adventitia (Dotterhaut der Autoren) wurde früher besprochen und ihre Abstammung vom Stroma ovarii hervorgehoben; entsprechend dieser Abstammung könnte man sie ganz gut auch zum Follikel rechnen, dessen Theile alle aus dem Stroma hervorgegangen sind; da sie aber in innige Beziehung zur Eizelle tritt, und mit ihr aus dem Follikel austritt, so kann man sie als mehr zur Eizelle gehörig auffassen.

Die Veränderungen, die sie abgesehen von ihrem Wachsthum eingeht, sind sehr geringfügige; einmal angelegt, so ändert sich ihr Aussehen und Verhalten fast gar nicht, abgesehen davon, dass sie mit ihrem Wachsthum auch dicker wird. Wenn die Zellen der Membrana granulosa ihre Fortsätze in's Ei zur Bildung der Zona radiata aussenden, so wird sie selbstverständlich von diesen durchsetzt, und denkt man sich diese Fortsätze entfernt, so würde sie eine Haut darstellen, die mit unendlich vielen feinsten Lücken versehen ist.

Die Bildung der Zona radiata, ihre Abstammung von den Zellen der Membrana granulosa, ihre Lage, ihr Bau u. s. w., dies alles wurde im vorhergehenden Abschnitte eingehend erörtert. Hier wäre vielleicht die richtige Gelegenheit zu erwähnen, dass Retzius[1] beim Kanincheneierstock gefunden hat, dass bei den kleinen, unentwickelten Thieren, die flachen Follikelzellen den Eiern dicht anliegen. „Wenn die Eier sich weiter entwickeln, werden die Follikelzellen auch dicker, werden cylindrisch und schicken allmählich verzweigte Fortsätze nach innen, nach dem Ei hin. Hiedurch entsteht ein verwickeltes Netzwerk um das Ei herum. . . . Dieses Strickwerk vermehrt sich immer mehr rings um das Ei und consolidirt sich allmählich in der innern Zone. Es ist dies die Zona pellucida. . . . An der fertigen Zona pellucida consolidirt sich auch die äussere Partie und ihre Aussenfläche

[1] Die Intercellularbrücken des Eierstockeies und der Follikelzellen, sowie über die Entwickelung der Zona pellucida. Verhandlungen der anatomischen Gesellschaft auf der 3. Versammlung in Berlin. Jena 1889. S. 10.

wird so ziemlich eben etc." Retzius erwähnt weiters, dass man in der ausgebildeten Zona pellucida die längst bekannte Streifung erkennt, die Flemming 1882 beim Kaninchen und der Maus genau beschrieben hat. Flemming ist geneigt, die Streifung für geformte Intercellularstructuren zu halten, „also Brücken, welche aus der Substanz der Eizelle in die Follikelepithelzellen hinüberreichen." Es wären also Protoplasmaverbindungen der Eizellen mit ihren Nachbarzellen. Retzius fand nach Osmiumbehandlung und Fuchsinfärbung diese Darstellung Flemming's vollständig bestätigt.

Da die Zona radiata bei den Vögeln nichts anderes ist, als eine Unzahl von Fortsätzen der Follikelepithelzellen, die durch die Tunica adventitia hindurch in das Ei treten und sich dort mit dem Plasmanetze verbinden, so hindert gar nichts, die Zona radiata des Vogeleies der Zona pellucida des Säugethiereies gleichzusetzen und es erscheint mir sehr passend, dem Vorgange Retziu's und Flemming's folgend, die Zona radiata als Intercellularbrücken zwischen Ei und Follikelzellen aufzufassen. Eimer [1] erwähnt schon, dass die Zona radiata des Hühnereies und die Zona pellucida der übrigen Wirbelthiere wahrscheinlich identisch sind. Die Intercellularbrücken zwischen Ei und Follikelzellen und solche zwischen letzteren hat auch Paladino[2], wie er selbst angibt, in: „Ulteriori ricerche sulla distruzione e sul rinnovamento continuo del parenchima ovarico"[3] beschrieben, welche Arbeit mir nicht zugänglich war.

Dass mit dem Grösserwerden der Eier die Zona radiata schmäler wird, wird von Waldeyer angegeben und von Eimer[4] bestätiget. Eimer lässt sie mit der Zeit ganz schwinden; es ist aber nicht richtig, wenn Eimer angibt, dass Waldeyer dasselbe annimmt; denn Waldeyer sagt von ihr Seite 62 (l. c.), dass sie bis auf ihre alleräusserste ganz dünne Schichte schwindet. „Diese äusserste basale Schichte ist dann die eigentliche Dotterhaut."

---

[1] L. c. S. 416.
[2] Anatom. Anzeiger 1890. Nr. 9. S. 254.
[3] Napoli 1887.
[4] L. c. S. 476.

Die Angabe, dass die Zona radiata später schmäler wird, ist richtig; es wäre aber richtiger gesprochen, wenn man sagen würde, dass die Verschmälerung mit dem Nähern des Reifezustandes der Eizelle auftritt, anstatt zu sagen, dass diese Erscheinung das Grösserwerden des Eies begleitet; denn in einem bestimmten Entwickelungszeitabschnitte des Eies wird die Zona mit dessen Wachsthum sogar breiter.

An nahezu reifen Eiern ist die Breite der Zona auf 4·3 μ herabgesunken (Abbildung 10*Zr*) und die schöne Anordnung der Fäden geht verloren; es tritt eine Art Verfilzung der Fäden ein; die Zona radiata hat ihre Rolle als Nahrungsweg ausgespielt. Als solch ein Faserfilz bleibt sie an der Innenfläche der Tunica adventitia liegen, mit der Tunica adventitia eine Umhüllung der Eizelle darstellend, welche beide mit ihr aus dem Follikel austreten. Die Haut, die den Dotter des gelegten Eies umgibt, besteht aus zwei Lagen, der Tunica adventitia und dem Reste der Zona radiata. Kölliker[1] sagt, dass die „Dotterhaut" des gelegten Eies „in manchen Fällen auf dem optischen Querschnitte zwei Lagen zeigt, eine äussere faserige und eine innere punktirte. Cramer[2] sagt ähnliches; ja derselbe erwähnt, dass sie aus der radiar gestreiften cuticula von His (Zona radiata) entstehe; er hat den Übergang beider Gebilde ineinander schrittweise verfolgt. In der zweiten Auflage des Grundrisses der Entwickelungsgeschichte[3] sagt Kölliker nichts von einem Bestande aus zwei Schichten sondern nur: „Die Tunica adventitia, bisher Dotterhaut genannt, ist eine 7 μ dicke, zarte Haut, die aus feinen, netzförmig verbundenen Fäserchen besteht (Fromman)." Fromman[4], dessen Arbeit ich nur aus einem Referate des Jahresberichtes für Anatomie und Physiologie (7. Band) kenne, beschreibt sie zusammengesetzt 1. aus äusserst feinen und kurzen Fäserchen, die zu einem Netzwerk verbunden sind und 2. aus derberen, bald mehr gerade, bald geschlängelt verlaufenden

[1] Entwickelungsgeschichte der Menschen und der Wirbelthiere. Leipzig 1879. S. 45.

[2] L. c. S. 140.

[3] Leipzig, 1884. S. 15.

[4] Über die Structur der Dotterhaut des Hühnerei's. Sitzungsberichte der Jena'schen Gesellschaft für Med. und Naturwissensch. 1. Nov. 1878.

Fasern, die ein zweites gröberes Netz bilden. Die erste Schichte von Fromman ist nichts anderes als der Rest der Zona radiata, die zweite die Tunica adventitia.

Es würde zu weit führen, an dieser Stelle alle Meinungen der Autoren über die Herkunft und Bedeutung der „Dotterhaut" anzuführen und mit meinem Befunde zu vergleichen; es mag nur erwähnt werden, dass z. B. Cramer, Waldeyer die Bildung derselben aus der Zona radiata geradezu verfolgten, welche aber, wie oben gezeigt wurde, nur den inneren Antheil der „Dotterhaut" des gelegten und auch reifen Eies darstellt. Dass die „Dotterhaut", welche ihrer doppelten Entstehung nach zweischichtig sein muss, gelegentlich als einschichtig beschrieben wird, scheint davon herzurühren, dass der aus der Zona radiata entstandene Faserfilz manchmal nur eine äusserst dünne Schichte bildet, die leicht übersehen werden kann.

Es ergibt sich, dass die „Dotterhaut" des reifen oder gelegten Eies aus zwei Theilen der Tunica adventitia und dem Faserfilz der Zona radiata zusammengesetzt ist. Die erste wird vom Stroma ovarii geliefert, schon zu einer Zeit, wo die Eizelle vom Eineste losgelöst wird, die zweite bildet sich zur Zeit der Reife des Eies aus der functionslos gewordenen Zona radiata, welche von den Fortsätzen der Zellen der Membrana granulosa erzeugt wurde. Beide Theile sind also bindegewebiger Abkunft.

Besonders hervorzuheben ist, dass die Zona radiata im Bereiche des Keimbläschens vollständig schwindet, und da es auch zum Schwinden der Keimbläschenmembran gekommen, so liegt die Keimbläschensubstanz unmittelbar der Tunica adventitia an. (Abbildung 10.) Es wurde früher gezeigt, dass die Fäden der Zona radiata durch die Tunica adventitia durchtreten; geht sie zu Grunde, was, wie oben erwähnt, im Bereiche des Keimbläschens der Fall ist, so muss die Tunica adventitia an diesem Orte mit einem System der feinsten Lücken (den gewesenen Durchtrittsstellen der Fäden der Zona radiata) versehen sein; mittelst dieser Lücken, die sich gerade über dem Keimbläschen befinden, ist aber bei dem Mangel einer Mikropyle die Möglichkeit des Eindringens der Samenfäden, welche dann unmittelbar das Keimbläschen erreichen, gegeben.

Bei dem Mangel einer Mikropyle ist das gerade im Bereiche des Keimbläschens auftretende völlige Verschwinden der mit ihren Fäden die Tunica adventitia durchsetzenden Zona radiata ein zu auffälliger Befund, um nicht für die Erklärung der Art des Eindringens der Samenfäden herangezogen zu werden. Und in der That, nach diesem Befunde ist es schwer, eine andere Erklärungsweise zu finden.

2. Veränderungen am Follikel.

a) Membrana granulosa und Membrana propria.

Die Entstehung der Membrana granulosa wurde Seite 324 erwähnt. Es wurde angegeben, dass die Spindelzellen des Stroma ovarii in Form eines Kranzes sich um die Tunica adventitia lagern und dass sich unter ihnen auch noch solche finden, welche an fadenartigen Ausläufern der Tunica adventitia hängen und mit Fäden des Stroma ovarii ausserhalb der Zellenreihe der Membrana granulosa in Verbindung sind. Es wurde ferners erwähnt, dass die Fasern des Stroma ovarii mit ihren Spindelkernen, die sich sehr bald abplatten und klein werden, um die Membrana granulosa herum wachsen und die Membrana propria (Waldeyer's) darstellen. Das weitere Stroma, nach aussen an der letzteren liegend, bildet die weitere bindegewebige Wandung des Follikels.

Die Zellen der Membrana granulosa, die keineswegs epithelialer, sondern bindegewebiger Abkunft[1] sind, liegen um die Tunica adventitia anfangs ganz unregelmässig und zeigen deutlich die Spindelform. Bald aber verlieren sie dieselbe und stellen platte oder cubische Zellen dar, die in einer Reihe liegen; sie werden grösser und nehmen Cylinderform an, so dass sie ganz das Aussehen epithelialer Zellen erlangen. Schon in diesem Zustande der Membrana granulosa ist zu bemerken, wie einzelne Zellen einen dunkleren Protoplasmaleib besitzen (deren Kern undeutlich wird), was im Laufe der Entwickelung immer mehr sich hervorhebt; endlich werden diese Zellen ganz dunkel und

[1] Auch His hält sie (l. c. S. 35) für nichts anderes als eine Schichte von Bindegewebszellen.

vom Kerne ist fast nichts zu sehen. Dass diese dunklen Zellen, welche zwischen die hellen Zellen eingeschoben erscheinen, nicht denselben Wert, wie letztere besitzen können, ist anzunehmen und deswegen mögen sie als Stützzellen den anderen, die als Nährzellen anzusehen sind, gegenübergestellt werden. (Abbildung 11 *St*, St_1.)

Fast von allen Autoren wird angegeben, dass das „Follikelepithel" beim Vogel einschichtig ist und auch bleibt. Dies ist vollständig unrichtig. An beiläufig 0·3 *mm* grossen Follikeln kann man die Mehrschichtigkeit schon ganz deutlich sehen. Abbildung 11 zeigt das mehrschichtige „Epithel" an einem 4 *mm* grossen Ei. Die neuen Zellen sind durch Theilungen der alten entstanden und man hat hinreichende Gelegenheit, karyokinetische Zustände der letzteren zu beobachten. Allgemein wird angenommen, dass das „Epithel" mit dem Grösserwerden der Eier an Höhe zunehme, um dann später wieder abzunehmen. Die Beobachtung, dass der Kranz der Zellen der Membrana granulosa dicker, beziehungsweise höher wird und dann wieder niedriger, ist eine ganz richtige Beobachtung; dies wird aber nicht bedingt durch ein Höhenwachsthum der Zellen, sondern dadurch, dass die Zellen mehrschichtig werden, während das spätere Niedrigerwerden zum Theil seinen Grund in der Abplattung der Zellen, zum Theile aber auch in den rückläufigen Vorgängen, die sich in den Zellen, zur Zeit der Reife namentlich, abspielen, findet.

Ist die Granulosa mehrschichtig geworden,[1] so findet man alle möglichen Formen der Zellen, cubische, polyedrische, cylindrische. Immer aber sind die dunklen Stützzellen von den Nährzellen deutlich zu unterscheiden. Die Stützzellen waren schon vorhanden, als die Granulosa noch aus einer Zellreihe bestand. (Abbildung 2.) Mit dem Wachsen des Umfanges des Eies werden natürlich auch mehr Stützzellen auftreten müssen und ihre Bildung geht in der Weise vor sich, dass neu entstandene oder alte Nährzellen einen dunklen Protoplasmaleib bekommen und der Kern immer mehr der Beobachtung sich entzieht. (Abbildung 11, die etwas rechts von der Mitte liegende Cylinderzelle.)

---

[1] Die Abbildung, die Duval in dem eben erschienenen „Atlas d'Embryologie", Paris 1890, gibt, ist vollständig gefehlt.

Die in Stützzellen sich umwandelnden Nährzellen können ausser der Cylinderform auch Sternform annehmen, wie zwei solche zusammenhängende auf der linken Seite der Abbildung 11 zu sehen sind.

Dass die Nährzellen die Zona radiata durch Entsendung von feinsten Fortsätzen durch die Tunica adventitia erzeugen, wurde früher eingehend erörtert.

Die Stützzellen haften fest an der Tunica adventitia einerseits und an der Membrana propria andererseits; bei Ablösungen der Follikelwand von der Granulosa (Abbildung 11) kann man gelegentlich wahrnehmen, wie Theile der Membrana propria an den Stützzellen hängen bleiben, so dass es den Eindruck macht, als wäre die Membrana propria eine cuticulare Bildung dieser Zellen; die Entwicklungsgeschichte derselben aber lehrt, dass dies nicht der Fall ist. Auffällig ist, dass in der Gegend des Keimbläschens in der Granulosa sehr wenige (nur hie und da eine) Stützzellen angetroffen werden. Je mehr sich das Ei der Reife nähert, umsomehr gehen die Zellen der Granulosa Umänderungen ein; sie werden niedriger, die Grenzen zwischen den Nährzellen werden undeutlich; desgleichen ihr Zellleib, der getrübt wird — Veränderungen, die genugsam beobachtet wurden. Die Stützzellen schrumpfen.

Ein Befund aber, der Beachtung verdient und der so viel ich erfahren konnte, bisher nicht beobachtet wurde, ist der, dass die destructiven Vorgänge an der Granulosa im Bereiche des Keimbläschens sehr spät und in geringerem Grade auftreten, als in den übrigen Antheilen. In Abbildung 9 ist das helle Aussehen der Granulosazellen im Vergleiche zu den anderen schon dunkler gewordenen Zellen deutlich zu sehen, wie auch, dass die Abplattung derselben eine geringere zu nennen ist. Die hellen Zellen oberhalb des Keimbläschens sind auch an Abbildung 10 zu erkennen. Dass diese Zellen den Verfallsvorgang erst spät eingehen, hängt wohl mit der Ernährung des so wichtigen Gebildes, als das Keimbläschen ist, unmittelbar zusammen.

Hier noch einige Masse über die Höhen der Granulosa bei verschiedenen Eiern.

Grösse der Eier: 0·045 *mm*, 0·116 *mm*, 0·292 *mm*, 0·5 *mm*, 2 *mm*, 4 *mm*, 40 *mm*;

Höhe der Granulosa: 0·009 *mm*, 0·008 *mm*, 0·12 *mm*, 0·13 *mm*, 0·23 *mm*, 0·21 *mm*, 0·01 *mm*;

Anlangend die Membrana propria, so geht dieselbe keine nennenswerthen Veränderungen ein, ausser der, dass die dunkelgewordenen, abgeplatteten Kerne meist ganz zum Schwinden kommen, so dass sie auf Durchschnitten wie eine gleichlaufende dunkle Linie erscheint.

Von Literaturangaben wären hinsichtlich der Granulosa eine von Brunn[1] gemachte besonders hervorzuheben. Er sagt: „Untersucht man im Frühling den Eierstock eines Vogels, so findet man das Epithel verschieden gleich grosser Follikel von ganz verschiedenem Aussehen. Bei dem einen ist es regelmässig, alle Zellen gleich gross, gleichmässig granulirt, je nach der geringeren oder bedeutenderen Grösse des Follikels, wie bekannt, platt, cubisch oder cylindrisch, in der Reife nahen Follikeln wieder niedriger, in der Flächenansicht stets eine niedrige Mosaik darstellend. In anderen, die geringere Menge ausmachenden, erscheinen dagegen in der Flächenansicht zwischen den gewöhnlichen Zellen zierlich sternförmig gestaltete, die bald von einander getrennt sind, wo ihre Menge eine relativ geringe ist, bald, wo sie häufiger sind, mit einander anastomosiren. Grösste Durchschnitte solcher Follikel lassen erkennen, dass diese Sternzellen meist, aber nicht immer, schmäler sind, als die regelmässigen polyedrischen Zellen und dass sie an Höhe meist die letzteren übertreffen, auch über denselben, zwischen ihnen und dem Dotter sich mit einander verbinden, jene von der Berührung mit diesem ausschliessend etc." Er hält sie für modificirte Epithelzellen und „diese Veränderung des Epithels sei das erste Zeichen der Rückbildung, da sich solche Zellformen in den zweifellos in regressiver Metamorphose begriffenen Follikeln vorfinden." Obwohl Brunn selbst erwähnt, dass diese Annahme auf nicht unbedeutende Schwierigkeiten stösst, kommt er aber in Folge bestimmter Schlüsse doch zur Aufrechthaltung dieser Annahme.

---

[1] „Die Rückbildung nicht ausgestossener Eier bei den Vögeln" in den Beiträgen zur Anatomie und Embryologie als Festgabe für Henle. Bonn 1882. S. 4.

Die Sternzellen Brunn's sind die Stützzellen, wie sie auf Abbildung 11 zu sehen sind und stimmen mit denen auf den Abbildungen 7 und 8 von Brunn gezeichneten überein. Da ich immer und immer an völlig regelmässigen, in keinerlei Hinsicht dem Verfalle anheimgegebenen Follikeln diese Zellen vorfand, so kann ich mich der Anschauung Brunn's über ihre Werthstellung nicht anschliessen, sondern halte sie, wie angegeben, für Stützzellen. Dass sie auch in rückläufiger Metamorphose begriffenen Follikeln angetroffen werden, kann daran wohl nicht viel ändern. Brunn hat das Verdienst, auf die verschiedenen Zellformen der Granulosa zuerst aufmerksam gemacht zu haben.

Die Bildung der Membrana propria, ihr stetes Vorhandensein, findet man bei Brunn richtig angegeben; ihr Dasein wird auch von Cramer,[1] Waldeyer,[2] van Beneden[3] behauptet. Wenn aber Brunn angibt, dass sie eine cuticulare Bildung der Granulosa sei, so kann ich nach dem bereits erörterten nicht beistimmen, denn ihr Entstehen aus dem Stroma ovarii ist zu deutlich nachzuweisen. Dass die Kerne derselben platten, nicht spindelförmigen Zellen angehören, wie Brunn sehr richtig zeichnet, ist wahr; untersucht man aber einen früheren Zustand, so ist die Spindelform unschwer zu erkennen; und hiemit die Ableitung vom Stroma ovarii gegeben.

b) Follikelwand.

Über diese ist nicht viel zu sagen. Sie entsteht durch eine Verdichtung des um die Membrana propria gelegenen Stroma des Eierstockes. Indem in demselben aber auch Eizellen liegen, die erst später zur weiteren Entwickelung kommen, so geschieht es sehr häufig, dass solche in die Wand des Follikels zu liegen kommen, wie Abbildung 11 *E* zeigt. Sie kommen erst später, nach Ausstossung des Eies aus dem Follikel und Schrumpfung desselben, zur Entwickelung; man sieht aber nicht selten, dass sie ihre Entwickelung in der Wand des ein reifendes Ei bergenden Follikels antreten, und dann sitzt der Wand des Follikels ein anderer auf.

---

[1] L. c. S. 138.
[2] L. c. S. 61.
[3] L. c. S. 201.

Die Veränderungen, die die Wand eingeht, sind keine besonderen, ausser der, dass sie gegen die Zeit der Reifung sich verdünnt und dass schon sehr frühe die Stelle sich kennzeichnet, wo es zum Platzen der Follikel kommt, worüber van Beneden (l. c.) nähere Angaben liefert.

Methode der Untersuchung:

Alle Eierstöcke wurden der eben getödteten Henne entnommen. Die Fixation geschah entweder mit Chrom osmiumessigsäure oder $^1/_3$ Platinchlorid oder Kleinenberg'scher Flüssigkeit; Langsame Härtung in Alkohol. Färbung mit Boraxcarmin oder Hämatoxylin. Toluolbehandlung, Paraffineinbettung.

Bei mit Kleinenberg'scher Flüssigkeit behandelten Objecten erschien die chromatische Substanz des Kernes meist in Form von Krümmeln. Flemming's Gemisch und $^1/_3$ Platinchlorid (Angabe von Rabl) erhielt gut ihre Anordnungen. Die Beschreibung der Befunde fusst namentlich auf mit Flemming's Gemisch behandelten Objecten.

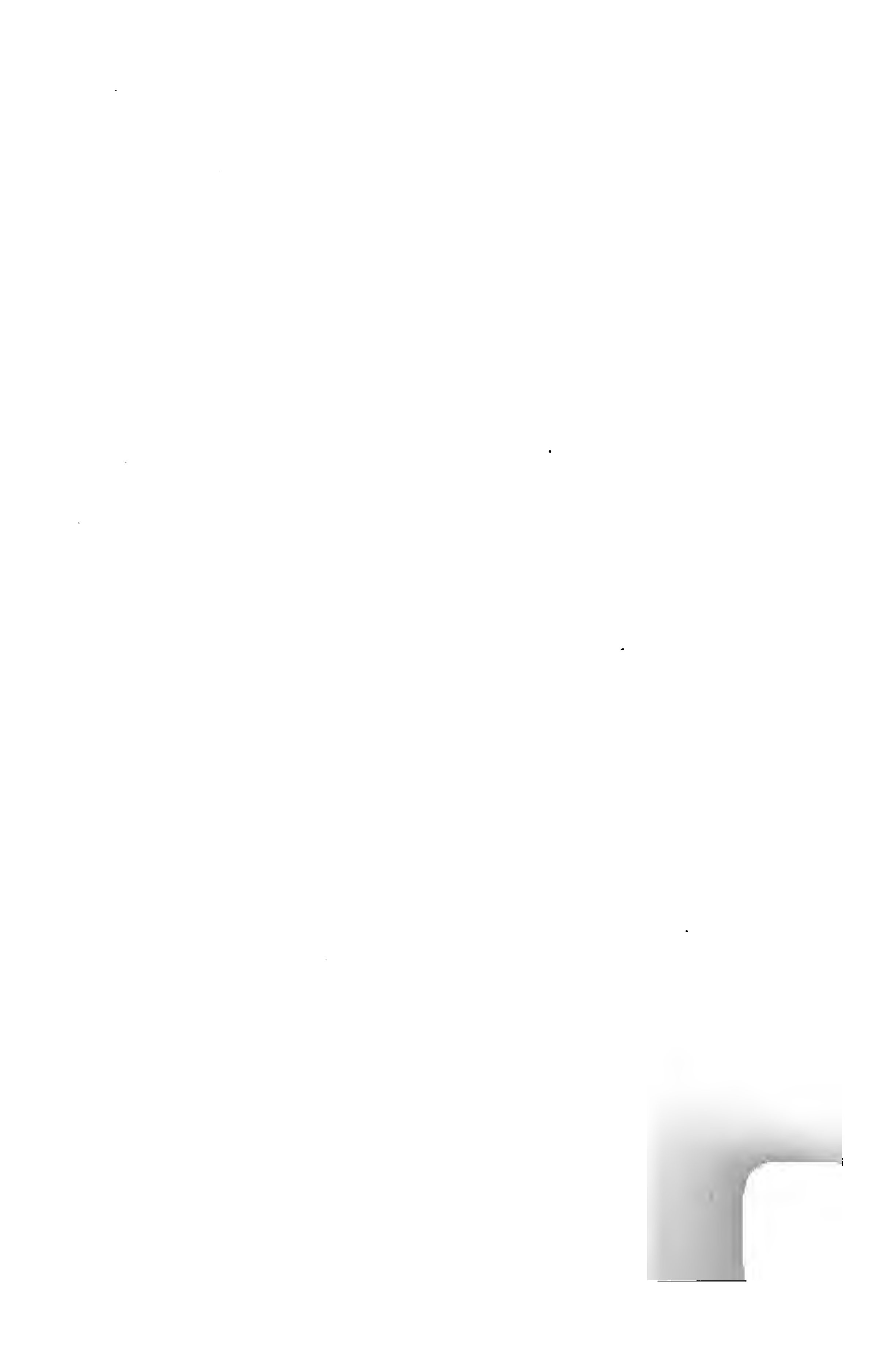
Erklärung der Abbildungen.

1. Eizelle (21·6 μ gross) sammt eben gebildeter Tunica adventitia T, an welcher noch Kernreste sichtbar sind, aus dem Eierstocke eines einige Tage alten Hühnchens. Flemming's Gemisch, Hämatoxylin. Zeiss Oc. 2, Obj. *F*.
2. Aus dem Eierstock eines jungen, noch nicht eierlegenden Hühnchens. Länge der Zelle 45 μ, Breite 36 μ; *T* Tunica adventitia, *M* Membrana propria, *St* Stützzelle der Membrana granulosa; die anderen sind Nährzellen (nicht mit Buchstaben bezeichnet). *Str* Stroma ovarii. Flemming's Gemisch, Boraxcarmin. Oc. 2, Obj. *F* Zeiss.
3. Eizelle, 60 μ in dem einen, 56 μ in dem anderen Durchmesser, aus dem Eierstocke eines jungen, eierlegenden Hühnchens. Zellschichte der Membrana granulosa 4·3 μ hoch. D Dotterkern, T Tunica adventitia, *M* Membrana propria, *St* Stützzelle, *Str* Stroma ovarri. Flemming's Gemisch, Hämatoxylin. Zeiss Oc. 3, Obj. *F*.
4. Eizelle (73·8 μ Durchmesser) aus dem Eierstock einer eierlegenden Henne. Flemming's Gemisch Hämatoxylin. Zeiss Oc. 2, Obj. *F*.
5. Kern einer 116 μ grossen Eizelle aus dem Eierstocke eines jungen Hühnchens. Flemming's Gemisch, Boraxcarmin, HCl-Alkohol Zeiss Oc. 2, Obj. *F*.

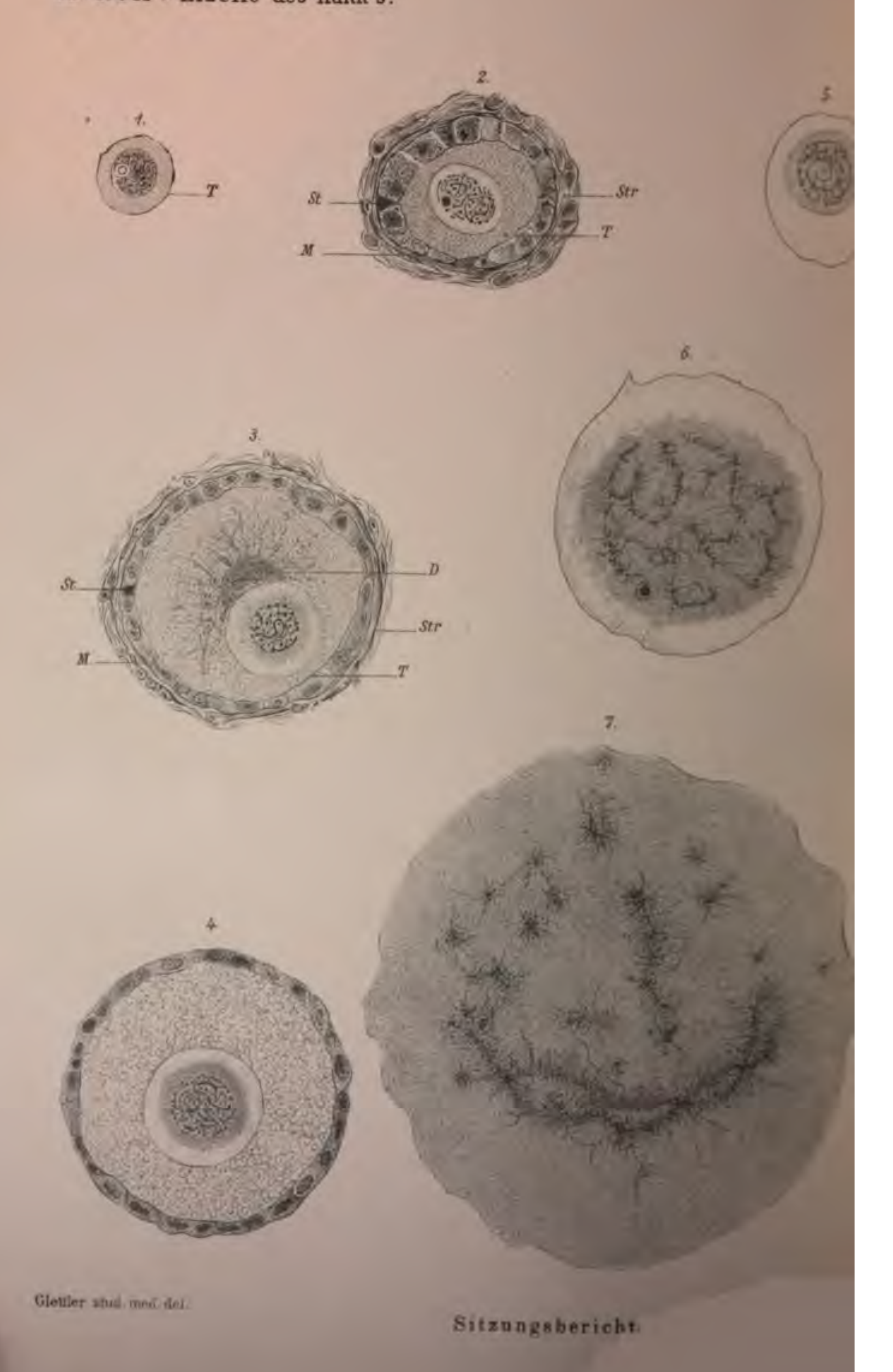
6. Kern einer 292 μ langen, 202 μ breiten Eizelle aus dem Eierstocke eines jungen Hühnchens; Flemming's Gemisch, Boraxcarmin, HCl-Alkohol. Zeiss Oc. 2, Obj. *F*.
7. Kern einer 585 μ langen, 491 μ breiten Eizelle aus dem Eierstocke eines jungen, noch nicht eierlegenden Hühnchens. In der Nähe des oberen Randes des Kernes das sich auflösende Kernkörperchen?). Flemming's Gemisch, Boraxcarmin, HCl-Alkohol. Zeiss 2·0 *mm* homogene Immersion. Apert 1·30. Compensationsocular 8.
8. Kern einer 620 μ langen, 334 μ breiten Eizelle aus dem Eierstocke eines eierlegenden Hühnchens. Kleinenberg's Flüssigkeit, Boraxcarmin. Zeiss Oc. 1, Obj. *F*.
9. Kern sammt einem Abschnitte des Dotters und Follikels eines beiläufig 30 *mm* grossen Follikels von dem Eierstocke eines eierlegenden Hühnchens. *Zr* Zona radiata, *T* Tunica adventitia. Kleinenberg's Flüssigkeit, Boraxcarmin. Zeiss Oc. 2, Obj. *D*.
10. Kern eines 40 *mm* langen, 35 *mm* breiten Follikeleies sammt angrenzendem Dotter und Membrana granulosa von dem Eierstock eines eierlegenden Hühnchens *Z* Zona radiata, *T* Tunica adventitia, *R* Rindenschichte des Dotters. Flemming's Gemisch, Boraxcarmin. Der Kern sammt Dotter wurde mit Zeiss Oc. 1, Obj. *D*, die Membrana granulosa und die im Kerne chromatischen 6 Stäbchen mit Oc. 1, Obj. *F* gezeichnet, nachdem letztere vorher mit homogener Immersion 2·0 *mm* (Zeiss) eingehend betrachtet wurden.
11. Theil eines 4 *mm* grossen Follikeleies eines jungen Hühnchens. *F* bindegewebige Follikelwand, mit in ihr liegenden Eizellen (*E*) jüngsten Zustandes. *M* Membrana propria, St St_1, Stützzellen, *T* Tunica adventitia, *Zr* Zona radiata, *Ri*, *Re*, innerer Theil, äusserer Theil der Rindenschichte des Dotters, *d* fertiger Dotter. Flemming's Gemisch, Hämatoxylin. Zeiss Oc. 2, Obj. *F*.
12. Eizelle (beiläufig 1 *mm* gross, 0·6 *mm* breit), aus dem Eierstocke eines eierlegenden Hühnchens. Der Kerninhalt wurde nicht gezeichnet. *a* ursprüngliches Eiprotoplasma, *b* Schichten des ersten, *c* Strahlen des den Kern ganz einhüllenden zweiten Dotterkernes (*d*). Näheres im Texte. $^1/_3$ % Platinchlorid, Cochenillealaun (Csokor). Zeiss Oc. 2, Obj. *B*.

Anmerkung. Die Maasse der Eizellen verstehen sich ausschliesslich der Membrana granulosa und wurden an den gehärteten Objecten abgenommen. Die Länge des Tubus betrug bei allen Messungen, und Abbildungen 160 *mm*.

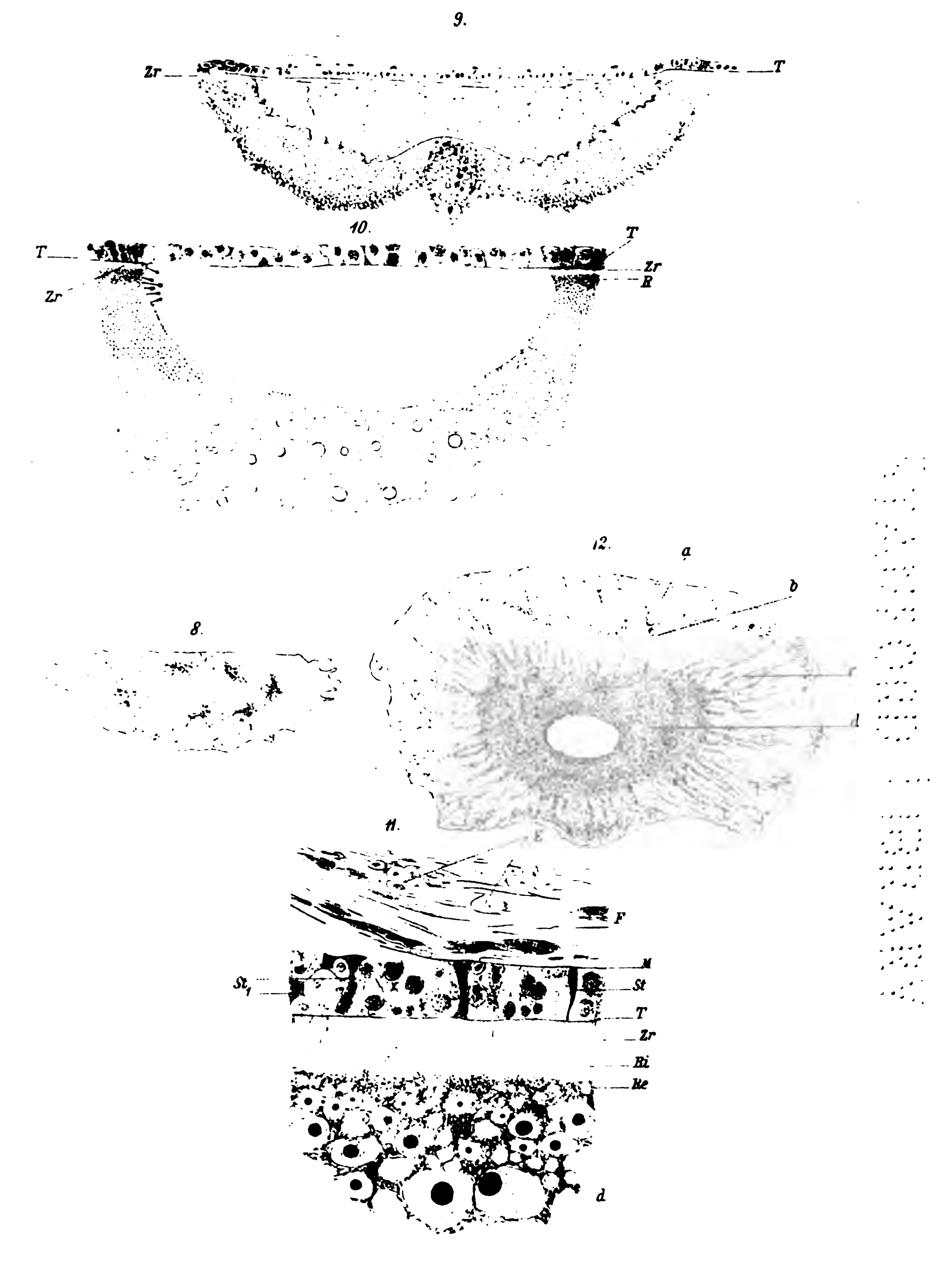




M. Holl: Eizelle des Huhn's.



Gleiler stud. med. del.



Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.

Über Roux'sche Canäle in menschlichen Zähnen

von

Dr. **Josef Schaffer,**

Privatdocent und Assistent am histologischen Institut der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

Ohne hier die offenbar bestehenden Beziehungen zwischen den von Bornet und Flahault[1] entdeckten, in thierischen Hartgebilden vorkommenden Algen und den von Roux[2] und mir[3] beschriebenen Bohrgängen[4] in fossilen Knochen näher zu erörtern, möchte ich hier kurz auf ein Object aufmerksam machen, welches in dieser jetzt viel discutirten Frage eine interessante Rolle zu spielen berechtigt sein dürfte.

Die durch die obigen Autoren bis jetzt bekannt gemachten Algenformen sind sämmtlich marinen Ursprungs[5]; aber schon das Vorkommen von Roux'schen Canälen in fossilen Knochen aus dem Laibacher Torfmoore[6] brachte mich auf den Gedanken, dass es noch ähnliche oder verwandte Süsswasserformen geben

---

[1] Bulletin de la Société botanique de France. X. S. 1889, I. XI Actes du congrès de Botanique tenu à Paris au mois d'août 1889.

[2] Zeitschr. f. wissensch. Zoolog. 45. Bd. 1887.

[3] Diese Ber. 98. Bd., Abth. III, Juli 1889.

[4] Ich will die Bohrgänge in fossilen Knochen und Zähnen kurzweg Roux'sche Canäle nennen, weil Roux die erste genaue Beschreibung einer Form von solchen in den Rippen von Rhytina gab und ihnen auch entschieden einen pflanzlichen Ursprung vindicirte, wenn auch seine Deutung der Art des pflanzlichen Organismus nicht richtig war.

[5] Unterdessen hat E. Bachmann (Ber. d. deutschen botan. Gesellschaft VIII. Jahrg., H. 4, 1890) die interessante Thatsache mitgetheilt, dass die Hyphen einer Kalkflechte (Verrucaria calciseda) ebenfalls Gänge in den Kalk bohren.

[6] Schaffer l. c. S. 370.

müsse. Diese Vermuthung wurde zur Gewissheit, als ich in menschlichen Zähnen Roux'sche Canäle fand, welche mit den von Roux beschriebenen Formen grosse Ähnlichkeit hatten.

Zunächst kamen sie mir an einem in Lack eingeschlossenen Zahnschliffe von Prof. Wedl zu Gesicht, wo sie als „Pilzfäden im Cement“ bezeichnet waren. Kurze Zeit nachher theilte mir Dr. Smreker mit, an Zähnen, die lange Zeit in Wasser gelegen waren, dieselbe Beobachtung gemacht zu haben.

Durch die Güte des hiesigen Zahnarztes Dr. Klug gelangte ich in den Besitz mehrerer Exemplare solcher Zähne und ist Folgendes von denselben zu bemerken. Die Zähne sind tadellose Exemplare jugendlicher Individuen und sind lange Zeit in gewöhnlichem Wasser ohne Zusatz gelegen. An vielen derselben bemerkt man an der Wurzel bis zur Schmelzgrenze hinaufreichend grössere und kleinere bräunliche Flecken, in deren Bereich der normale Glanz des Cementüberzuges verloren gegangen ist. Bei Loupenvergrösserung erscheint hier die Zahnoberfläche wie arrodirt, rauh, flach grubig und die Ränder dieser Flecken unregelmässig zackig, buchtig, aber ziemlich scharf abgesetzt gegen die normalen Stellen. Fig. 1 und 2, Taf. 1, zeigen einen solchen Zahn von zwei verschiedenen Seiten.

Die Ausdehnung der Flecken ist verschieden; oft sind sie klein und vereinzelt, oft fliessen sie zu grösseren Flächen zusammen, ja es kann Wurzel und Hals fast ganz wie kreidig erscheinen.

Fertigt man sich dünne Schliffe durch solche Zähne an, so erkennt man bereits bei schwacher Vergrösserung, dass es sich hier um Roux'sche Canäle handelt, welche von der Pheripherie des Zahnes, sowohl von der äusseren, als auch, wie ich das an einem Schneidezahn mit weit offenem Wurzelcanal sah von der Pulpahöhle aus in das Dentin hineingegraben erscheinen.

Oberflächlich bilden diese Canäle und Gänge ein dichtes, filzartiges Geflechte, so dass nur dünne Scheidewände von Cement zwischen den einzelnen Canälen übrigbleiben, beziehungsweise das Cement ganz zerstört erscheint, was mikroskopisch in den kreideartigen glanzlosen Flecken seinen Ausdruck findet. Von diesem Lager erheben sich einzelne Gänge und ragen isolirt in das Dentin hinein, so dass hier ihre Form und Grösse leicht erkannt werden kann.



Sie stellen im Allgemeinen handschuhfingerförmige, wenig verzweigte, bald mehr gestreckte, bald gekrümmte, im ganzen sehr unregelmässige Canäle dar, deren Verlauf nicht die geringste Beziehung zu dem der Zahnbeinröhrchen zeigt, indem sie bald parallel mit denselben ziehen, bald dieselben senkrecht oder schräg durchsetzen.

Stellt man auf ihren optischen Längsschnitt ein, so erscheinen ihre Contouren nicht parallel, sondern stellenweise unregelmässig buchtig erweitert, was an den blinden Enden am häufigsten der Fall ist. Daher ist ihr Dickendurchmesser ein wechselnder; als geringsten fand ich 3 μ, im Durchschnitte misst ihre Lichtung 7 μ. Die Erweiterungen im Verlaufe und an den blinden Enden können 9 bis 12 μ betragen. Manche blinde Enden erscheinen besonders verbreitert dadurch, dass in der Höhe der Endkuppe ein kurzer Seitenast abgeht, der wenig länger als breit ist, so dass das ganze Ende nicht unähnlich einem im Profil gesehenen Fusse erscheint. Diese Form kann besonders auffallend werden, wenn mehrere solche kurze Buchten einer Endkuppe aufsitzen; dann entstehen Formen, wie deren eine Fig. 6 darstellt.

Was ihre räumliche Ausdehnung an Querschliffen betrifft, so können sich dort, wo sie auch von der Pulpahöhle aus in das Zahnbein wuchern, die inneren und äusseren Lager erreichen und dann erscheint stellenweise ein ganzer Querschliffsector von den Canälen durchwuchert. Immer aber erscheinen sie oberflächlich in einer schmalen Zone am reichlichsten entwickelt.

An einzelnen Canälen konnte ich dort, wo sie frei und mit ziemlich geradlinigem Verlauf in das Dentin hineinragen, eine Länge von 0·24—0·36 *mm* constatiren. Ihre hauptsächlichsten Formen finden sich in den Fig. 3—9, Taf. 1, wiedergegeben.

In Fig. 3, Taf. 1, ist eine Gruppe dargestellt, welche an der Schmelzgrenze in das Dentin eines ersten Molaris hineingewuchert ist. Zwischen *a* und *b* war das Cement zerstört, das heisst so porosirt, dass es beim Schleifen weggefallen ist. Da die Canäle in allen Richtungen des Raumes ziehen, trifft man oft auch reine Querschliffe derselben, die dann immer kreisrund erscheinen.

In Fig. 4 ist ein freier entwickelter und reichlich verzweigter Canal dargestellt. Er beginnt mit sehr geringem Durchmesser (3 μ) und steigt zunächst auf eine Strecke von 84 μ parallel mit den

Zahnbeinröhrchen in die Höhe, nachdem er beiläufig in der Mitte (*a*) einen dicken, kurzen, knospenartigen Seitenfortsatz abgegeben hat; von hier aus verästelt er sich mehrfach, wobei seine Äste an Durchmesser zunehmen (bis zu 9 μ). Der Knotenpunkt der Verzweigung (*b*) erscheint durch den Ansatz mehrerer ganz kurzer, buchtenartiger Seitensprossen bedeutend erweitert.

So reichliche Ramificationen sind im allgemeinen selten, meist finden wir nur einen oder zwei Seitenäste oder nur mehrere, stets seitwärts aufsitzende Ausbuchtungen.

Ein besonderes Augenmerk richtete ich auf das Vorkommen eines Inhaltes in den Canälen. Am trockenen Schliffe erscheinen sie sämmtlich von Luft erfüllt; aber schon an solchen Präparaten kann man in längeren Canälen den Luftcylinder öfter durch eine quergestellte, helle Scheidewand unterbrochen sehen. Hellt man den Schliff durch Zusatz von Xylol auf, so kann man an solchen mit Scheidewänden versehenen Canälen Zweierlei beobachten: Bald nach Zusatz des Xylols entweicht die Luft aus dem durch die Scheidewand scheinbar abgeschlossenen Raum entweder durch eröffnete Zahnbeinröhrchen oder, was hier von besonderem Interesse ist, durch die Scheidewand. Der Vorgang gestaltet sich unter dem Auge des Beobachters so, dass sich die Luftsäule scheinbar unter dem Septum durchschiebt, von demselben in zwei Theile getheilt wird, wovon der eine bald entweicht, worauf dann auch noch der innerhalb der Scheidewand demselben nachfolgt und der ganze Canal mit Xylol gefüllt erscheint.

Hier kann es sich also nur um ein kreisringförmiges Diaphragma, ein dehiscirtes Septum handeln.

Oder aber der Canal bleibt zwischen zwei Scheidewänden oder zwischen dem blinden Ende und der Scheidewand auch nach der Aufhellung noch mit Luft gefüllt, dann handelt es sich wohl um ein vollkommenes, quergestelltes Septum.

Ich konnte mich von deren Vorkommen durch die Untersuchung mit den stärksten Vergrösserungen überzeugen.

In Fig. 5 ist ein solcher Canal mit zwei Scheidewänden dargestellt; der Theil *a b* füllte sich immer rasch mit Xylol, aus den Segmenten *b c* und *c d*, welche in der Zeichnung schraffirt erscheinen, entwich die Luft auch beim Erwärmen des Präparates nicht. Ich erwähne hier gleich, dass sich solche Scheidewände

nur im Verlaufe längerer Canäle vorfinden, und zwar betrug hier ihre Distanz 32—34 μ.

Der dargestellte Canal bietet auch noch ein Interesse betreffs seiner Form, insofern er sich über einer solchen Scheidewand (bei *c*) auffällig verschmälert. Ähnliches beschrieb auch Roux an seinen Canälen.[1]

Constant findet sich in Verbindung mit diesen Scheidewänden ein doppelt contourirter, ausserordentlich blasser Wandbelag, oft nur in der Nähe derselben wahrnehmbar (Fig. 7, 8), am deutlichsten sichtbar an den lufthaltigen Segmenten bei scharfer Einstellung auf die Ränder des Luftcylinders (Fig. 5), oft den ganzen Canal auskleidend (Fig. 5, 6, 9).

Wenngleich das Vorkommen eines solchen doppeltcontourirten Wandbelages nicht in Zweifel zu ziehen ist, so möchte ich dieser Beobachtung weniger Wert beilegen, weil es sehr schwer ist, an den gekrümmten Röhren, die ja wie Concavlinsen wirken, einen bloss durch die Lichtbrechung vorgetäuschten Doppelcontour von einem durch eine sehr dünne, blasse, auskleidende Membran erzeugten bestimmt zu unterscheiden, wenn das thatsächliche Vorhandensein der Membran nicht noch durch andere Beobachtungen festgestellt wird. Endlich kommen in vielen Canälen noch glänzende, runde oder unregelmässige Körnchen vor, entweder einzeln, öfter in Reihen und kleinen Häufchen, ja manchmal können sie einzelne Abschnitte vollkommen ausfüllen (Fig. 5, 6, 7, 9). Ihr Durchmesser konnte durch Messungen an geschlossenen Reihen derselben auf 2 μ im Mittel bestimmt werden, doch finden sich auch kleinere und grössere.

Auffällig ist es, dass sie dort, wo sie in einer geschlossenen Reihe an der Wand des Canals liegen, alle dieselbe Form und Grösse besitzen.

Aus dieser Beschreibung erhellt zur Genüge die Ähnlichkeit dieser Canäle mit den von Roux[2] und einzelnen von

---

[1] L. c. S. 231.

[2] Ich konnte mich von dieser Ähnlichkeit durch den directen Vergleich der Präparate des Herrn Prof. Roux, welche er mir freundlichst zur Untersuchung überliess, mit meinen überzeugen.

mir[1] beschriebenen Gebilden, so dass man wohl berechtigt ist, denselben eine gemeinsame oder wenigstens sehr ähnliche Ursache zuzuschreiben; dann wäre aber auch die Genese des bis jetzt so räthselhaften Vorkommens von mannigfachen Canälen in fossilen Knochen und Zähnen befriedigend erklärt, ein Punkt, für den ich in meiner Abhandlung über den feineren Bau fossiler Knochen keine Lösung finden konnte.

Wodurch sind nun diese Canäle erzeugt worden? Da ihr pflanzlicher Ursprung schon aus der vorangehenden Beschreibung klar ist, so liegt es nunmehr nahe, an Algen zu denken. Auch Roux zog bei der Erörterung dieser Frage an seinen Präparaten die Algen in den Calcül (l. c. S. 245), schloss aber die Möglichkeit ihrer Urheberschaft aus, weil sie keine dichten Geflechte bilden und ausserdem zu ihrer Existenz und zur Bildung organischer Substanz des Lichtes bedürfen.

Nach den neuen, von Bornet und Flahault über Algen mitgetheilten Thatsachen können die von Roux angeführten Bedenken nicht mehr in Betracht kommen, und da hier ebenso, wie bei den Canälen in fossilen Knochen alles gegen die Pilznatur spricht, werden wir nothgedrungen auf die Algen gewiesen.

In diesem Falle dürfte es auch nicht schwer sein, sich eine Vorstellung über den ganzen Vorgang zu machen. Die Algen können sich nur in dem Wasser entwickelt haben, in welches die vollkommen intacten Zähne (die ja zur Verarbeitung für künstliche Gebisse bestimmt waren) gebracht worden waren. In diesem Wasser konnte ihre Entwicklung jahrelang ungestört vor sich gehen, bis vor verhältnissmässig kurzer Zeit ihrem Wachsthum durch Zusatz von Carbolsäure ein Ende gemacht wurde. Dieses Antisepticum hat aber auch den zerstörenden Einfluss der Fäulniss hintangehalten, und so konnten in diesem Falle wirklich die Membranen, Scheidewände und Inhaltskörper des pflanzlichen Organismus in den Canälen erhalten werden.

Vorausgesetzt, dass diese Art der Entstehung zutrifft, dann kann es sich auch nur um eine gewöhnliche, im süssen Wasser zur Entwicklung gelangende Alge gehandelt haben und was dem

---

[1] So mit denen beim Ichthyosaurus, Halitherium (crassum) und Halitherium Schinzi beschriebenen, aber wohl nur der äusseren Form und Grösse nach.

Zufalle gelungen ist, muss wohl auch absichtlich wieder herbeigeführt werden können.

In der Hoffnung, wenigstens für diese Form von Roux'schen Canälen eine thatsächliche Erklärung zu finden, brachte ich einen vollkommen intacten Zahn in gewöhnliches Wasser, in das ich ohne Wahl einige Algen aus dem Aquarium einsetzte.[1] Bald erschien der Zahn von der Algencolonie bedeckt und bereits nach vierzehn Tagen war er von einem Algengeflechte umsponnen, welches an demselben haftete, so dass man es mit ihm aus dem Wasser heben konnte. Besonders auffällig waren aber grüne, unregelmässige Flecken an der Wurzel und am Hals bis zur Schmelzgrenze des Zahnes, welche in Form und Vertheilung den oben beschriebenen braunen Flecken an trockenen Zähnen entsprachen.

Schabt man einen solchen Fleck mit scharfem Skalpell ab, und untersucht in Wasser, so erkennt man eine Reihe der mannigfachsten Algenformen, unter denen sich auch solche finden, deren Grösse, Form und Verzweigung eine auffallende Ähnlichkeit mit unseren Canälen darbieten. Die kurze Dauer des Versuches machte es unmöglich, an Schliffen Bilder zu erhalten, die den an trockenen Zähnen beschriebenen entsprochen hätten, aber das Eindringen von chlorophyllhaltigen Schläuchen in den Cementüberzug glaube ich an einzelnen Stellen bestimmt gesehen zu haben.

Allerdings ist diese Beobachtung mit grossen Schwierigkeiten verbunden, da ich sie nur an Schnitten machen konnte, die mit scharfem Messer vom nicht entkalkten Zahne angefertigt wurden, daher vielfach zerklüftet und zersprungen waren.

Die Schläuche erscheinen so zart und durchsichtig, dass es nur bei äusserster Aufmerksamkeit gelingt, sie in dem stark lichtbrechenden, verkalkten Gewebe zu entdecken. Ich versuchte

---

[1] Da in dem hier beschriebenen Falle die Algenkeime durch die Luft in das Wasser, in dem die Zähne lagen, gelangt sein mussten, hätte ich auch einfach den Versuch machen können, trockene Zähne in Wasser zu maceriren. Ich dachte aber schneller zum Ziele zu gelangen, wenn ich Algen aus einem bereits abgestandenen Wasser und mit ihnen vielleicht schon die Keime jener knochenbohrenden Formen hineinbrächte.

auch solche Schnitte zu trocknen, um die lufthältigen Canäle zu finden; aber das wird in dem vielfach zerklüfteten Cement ebenfalls schwer, da die Canäle noch keine bedeutende Länge besitzen. Ich zweifle aber nach dem Gesehenen nicht, dass bei genügender Versuchsdauer der Nachweis leichter gelingen wird.

Sind die Algen so tief eingedrungen, dass man ohne Gefahr, sie zu ze[illegible]ören, auch dünne Schliffe anfertigen kann, dann wird auch de[illegible]achweis der Species nicht schwer sein. Diese weiteren [illegible]ngen muss ich den Fachleuten überlassen; ich beab[illegible]e du[illegible] hei [illegible] ur darauf hinzuweisen, dass ma[illegible] d[illegible] Erf[illegible] möglich sein wird, auch für Roux[illegible] in [illegible]le Knochen und Zähnen die Er[illegible]en.

Figurenerklärung.

Fig. 1. Eckzahn, dessen Cementüberzug grösstentheils arrodirt erscheint. $\frac{1}{1}$.

„ 2. Derselbe Zahn von der anderen Seite. $\frac{1}{1}$.

„ 3. Eine Gruppe Roux'scher Canäle an der Schmelzgrenze in das Dentin *(d)* eines ersten Molarzahnes gewuchert. Zwischen *a* und *b* der Cementüberzug zerstört und beim Schleifen weggefallen. *c* Cement. $\frac{114}{1}$.

„ 4. Ein reich verästelter Canal aus einem Eckzahne mit weit offenem Wurzelcanal aus dem Cement *(c)* in das Dentin *(d)* emporsteigend. Bei *a* eine seitliche Ausbuchung und Scheidewand; hier ist noch ein deutlicher Doppelcontour wahrnehmbar. Bei *b* eine bedeutende Erweiterung durch den Abgang mehrerer Äste. Bei *d* eröffnet ein Ast einen Interglobularraum. $\frac{160}{1}$.

„ 5. Ein verzweigter Canal mit deutlichen Scheidewänden *(a, b, c)*, Doppelcontour und Inhaltskörnern (aus Wedl's Präparat); die Segmente *b c* und *c d*, welche in der Zeichnung schraffirt erscheinen, waren im Präparat von Luft erfüllt. $\frac{390}{1}$.



Autor delin.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.

Fig. 6. Ein blindes, buchtig erweitertes Ende eines Canals mit deutlicher Scheidewand, Doppelcontour und Inhaltskörpern. $\frac{390}{1}$.

„ 7. Die Stelle bei *a* von Fig. 4 mit homogener Immersion (Reichert's Apochr. 2 *mm* Brennweite).

„ 8. Ein verzweigter Canal mit zwei deutlichen Scheidewänden; der Doppelcontour war nur in der Nähe der Scheidewände deutlich sichtbar. (Homogene Immersion 2 *mm*.)

„ 9. Endstück eines Canals mit Scheidewand und Doppelcontour, das Endglied mit glänzenden Körnern erfüllt. (Homogene Immersion 2 *mm*.)

Fig. 3—9 mit der Camera gezeichnet.

XVIII. SITZUNG VOM 17. JULI 1890.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. G. Tschermak übergibt eine Arbeit aus dem mineralogisch-geologischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz, unter dem Titel: „Rumpfit, ein neues Mineral", von Herrn Georg Firtsch.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann übersendet folgende im physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Arbeiten:

1. Über die Untersuchung elektrischer Schwingungen mit Thermoelementen," von Dr. Ignaz Klemenčič.

2. Über das Leitungsvermögen von Salzdämpfen in der Bunsenflamme," von Svante Arrhenius.

Das w. M. Herr Prof. L. v. Barth übersendet folgende drei Arbeiten aus seinem Laboratorium:

1. „Über das Orthodibrombenzol und Derivate desselben", von Felix Schiff.
2. „Zur Kenntniss des Papaverolins", von Karl Krauss.
3. „Über das Verhalten der Phenole und Oxysäuren gegen die Hydrosulfite der Alkalien", von Dr. Fritz Fuchs.

Ferner übersendet Herr Hofrath v. Barth eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Reichenberg: „Über die Verbindungen des Phtalimids und Phenolen", von Dr. Oscar Ostersetzer.



Das c. M. Herr Prof. F. Lippich in Prag übersendet eine Abhandlung: „Zur Theorie der Halbschatten-Polarimeter“.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Einige Sätze über Determinanten höheren Ranges“.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: „Über die Darstellung von Glycocoll und über einige seiner Derivate,“ von Prof. Dr. J. Mauthner und Dr. W. Suida.

Herr Johannes Unterweger in Judenburg übersendet eine Abhandlung: „Über die kleinen Perioden der Sonnenflecken und ihre Beziehung zu einigen periodischen Erscheinungen der Erde.“

Herr Dr. Bohuslav Brauner, Privatdocent an der k. k. böhmischen Universität in Prag, übersendet eine vorläufige Mittheilung: „Volumetrische Bestimmung des Tellurs“.

Herr Prof. Dr. Zd. H. Skraup in Graz übersendet folgende drei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Graz.

1. „Zur Substitution aromatischer Kohlenwasserstoffe“ von Dr. O. Srpek.
2. „Beitrag zur Kenntniss der Zinnverbindungen“, von Dr. G. Neumann.
3. „Über das Glykosamin“, von Dr. G. Pum.

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität von Herrn Wladyslaw Ritter v. Dutczyński, k. k. Baurath a. D. in Wien, vor, mit der Inhaltsangabe: „Wesentliche Neuerungen, welche bei dem vom Einsender erfundenen, mit mechanischer Kraft zu betreibenden, lenkbaren Luftschiff projectirt sind und bisher bei anderen bekannt gewordenen Luftschiffconstructionen noch nicht in Anwendung gebracht wurden“.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Zur Kenntniss einiger vom Isobutyraldehyd derivirender zweiwerthiger Alkohole“, von E. Swoboda und W. Fossek.
2. „Über Einwirkung von Blausäure auf Methyläthylacroleïn“, von G. Johanny.

Ferner überreicht Herr Prof. Lieben eine Mittheilung des Prof. Dr. Zd. H. Skraup in Graz: „Über den Übergang der Maleïnsäure in Fumarsäure.“[1]

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine im physikalisch-chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit, betitelt: „Zur Chemie des Accumulators,“ von Mathias Cantor in Wien.

Herr Dr. I. Herzig überreicht eine in Gemeinschaft mit Dr. S. Zeisel ausgeführte Arbeit unter dem Titel:

„Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. (VII. Mittheilung.) Die Äthylirung des Diresorcins.“

Ferner überreicht Herr Dr. I. Herzig eine von ihm in Gemeinschaft mit Dr. S. Zeisel verfasste Notiz unter dem Titel: „Erkennung des Diresorcins namentlich im synthetischen Phloroglucin.“

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. VIII. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.



XIX. SITZUNG VOM 9. OCTOBER 1890.

Der Vicepräsident der Akademie, Herr Hofrath Dr. J. Stefan, führt den Vorsitz und begrüsst die Mitglieder der Classe bei Wiederaufnahme der akademischen Sitzungen und insbesondere das neu eingetretene Mitglied Prof. Dr. V. v. Ebner.

Hierauf gibt der Vorsitzende Nachricht von dem Ableben des wirklichen Mitgliedes dieser Classe, Hofrath Dr. Ludwig Barth Ritter von Barthenau, am 3. August in Wien, und des wirklichen Mitgliedes der philosophisch-historischen Classe, em. Prof. Dr. Lorenz Ritter v. Stein, am 23. September l. J. in Weidlingau.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die im Laufe der Ferien erschienenen akademischen Publicationen vor, und zwar:

Den 40. Jahrgang des Almanachs der kaiserlichen Akademie für das Jahr 1890; ferner von den

Sitzungsberichten der Classe, Jahrgang 1890, Abtheilung I, Heft IV—V (April—Mai); Abtheilung II a, Heft IV—VI (April bis Juni); Abtheilung II. b., Heft IV—VI (April—Juni) und die

Monatshefte für Chemie Nr. VI (Juni) und Nr. VII bis VIII (Juli—August) 1890.

Für die Wahl zu Mitgliedern dieser Classe sprechen ihren Dank aus, und zwar:

Das wirkliche Mitglied Prof. Dr. V. v. Ebner in Wien, die correspondirenden Mitglieder im Inlande Prof. Dr. M. Willkomm in Prag und Prof. Dr. H. Weidel in Wien, schliesslich

das correspondirende Mitglied im Auslande Prof. Ph. van Tieghem in Paris.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt eine Anregung der Akademie der Wissenschaften zu Bologna, betreffend den Zusammentritt eines neuerlichen Congresses in Rom zur Feststellung eines Anfangs-Meridians für Längen- und Zeitbestimmung und stellt das Ersuchen um Berathung dieses Gegenstandes im Schoosse der kaiserlichen Akademie und um möglichst schleunige Berichterstattung hierüber.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der n. ö. Statthalterei vorgelegten Tabellen über die in der Winterperiode 1889/90 am Donaustrome im Gebiete des Kronlandes Niederösterreich und am Wiener Donaucanale stattgehabten Eisverhältnisse.

Das c. M. Prof. Dr. Richard Maly in Prag übersendet eine im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag vom Assistenten L. Storch ausgeführte Untersuchung, betitelt: „Zur Frage der Constitution des Thioharnstoffes“ I.

Das c. M. Prof. Dr. Richard Maly in Prag übersendet ferner eine Arbeit des Herrn Carl Haaf aus dem Laboratorium des Prof. v. Nencki in Bern, betitelt: „Zur Kenntnis der Guanamine.“

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet eine im physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. J. Klemenčič ausgeführte Arbeit, betitelt: „Einige Bemerkungen über Normalwiderstände.“

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege“, von Herrn Prof. J. Oser am chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Wien.
2. „Über Conographie. Ein Beitrag zur constructiven Geometrie der Kegelschnitte“, von Herrn Adalbert Breuer, Prof. an der k. k. Staats-Oberrealschule in Trautenau.

Herr August Adler, Supplent an der k. k. Staats-Oberrealschule in Klagenfurt, übersendet eine Abhandlung: „Über

die zur Ausführung geometrischer Constructionsaufgaben zweiten Grades nothwendigen Hilfsmittel."

Herr Dr. Gejza Bukowski übersendet einen vorläufigen Schlussbericht über seine geologische Reise in Kleinasien, ddo. Bochnia, am 25. Juli 1890.

Herr Franz v. Dobrzyński, Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Lemberg, übersendet folgende Mittheilung: „Über die photographische Wirkung der elektromagnetischen Wellen".

Herr Prof. Dr. A. Grünwald in Prag übersendet folgende weitere Mittheilung: „Über das sogenannte II. oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum von Dr. B. Hasselberg und die Structur des Wasserstoffes."

Das w. M. Prof. A. Lieben überreicht nachstehende zwei Arbeiten:

1. „Über eine neue quantitative Methode zur Bestimmung der freien Salzsäure des Magensaftes", von Dr. A. Jolles in Wien.
2. „Über Veratrin", von Dr. S. Stransky in Budapest.

Das c. M. Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Über Congruenzen mit mehreren Unbekannten."

Der Secretär legt Angaben über die Arbeiten der Tiefsee-Expedition vor.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Ph. van Tieghem et H. Douliot, Recherches comparatives sur l'Origine des membres endogènes dans les plantes vasculaires. Paris, 1889; 8°.

XX. SITZUNG VOM 16. OCTOBER 1890.

Der Secretär legt vor das im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, von der Verlagshandlung F. A. Brockhaus in Leipzig übersendete Werk: Die Insel Menorca. I. Allgemeiner Theil. Sonderabdruck aus dem Werke: Die Balearen. In Wort und Schrift geschildert. 1890.

Ferner vom königlich italienischen Ministerium für öffentlichen Unterricht: Le opere di Galileo Galilei, Edizione nazionale sotto gli auspicii de Sua Maestà il Re d'Italia. Vol. I. Firenze 1890.

Von der Naturforschenden Gesellschaft in Danzig: Monographie der Baltischen Bernsteinbäume. Vergleichende Untersuchungen über die Vegetationsorgane und Blüthen, sowie über das Harz und die Krankheiten der baltischen Bernsteinbäume, von H. Conwentz. Mit 18 lithographischen Tafeln in Farbendruck. Danzig, 1890.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet eine Abhandlung: „Studien über stickstofffreie, aus den Pyridincarbonsäuren entstehende Säuren." (I. Mittheilung.)

Der Secretär legt zwei von Prof. E. Kobald an der k. k. Bergakademie in Leoben ausgeführte Arbeiten vor, u. zw.:

1. „Über eine allgemeine Form der Zustandsgleichung."
2. „Über Mac-Cullagh's Differentialgleichungen in zweiaxigen Krystallen und deren Verallgemeinerung."

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz a. D., übersendet folgende vorläufige Mittheilung über „Neue Phytoptiden."

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität von Herrn Alfred Ritter v. Dutczyński in Wien vor, mit der Inhaltsangabe: „Die wesentlichen Angaben über ein vom Einsender gefundenes Mittel, die *Phylloxera vastatrix*, *Peronospora* und andere Parasiten zu bekämpfen, welches gleichzeitig als Düngung gilt."

Das w. M. Herr Director E. Weiss berichtet über die Entdeckung eines Kometen am 28. Juli durch Herrn Coggia in Marseille, dessen Elemente und Ephemeriden von Dr. Friedrich Bidschof an der Wiener Sternwarte berechnet wurden.

Herr Dr. Fritz Langer in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Beitrag zur normalen Anatomie des menschlichen Auges".

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Die Insel Menorca. I. Allgemeiner Theil. Sonderabdruck aus dem Werke: Die Balearen. In Wort und Schrift geschildert. Leipzig, 1890; gr. Folio.

Le opere di Galileo Galilei, Edizione nazionale sotto gli auspicii de Sua Maestà il Re d'Italia. Vol. I. Firenze, 1890; 4°.

Monographie der baltischen Bernsteinbäume. Vergleichende Untersuchungen über die Vegetationsorgane und Blüthen, sowie über das Harz und die Krankheiten der baltischen Bernsteinbäume, von H. Conwentz. Mit 18 lithographischen Tafeln in Farbendruck. Danzig, 1890; 4°.

Dr. C. Remigius und Dr. H. Fresenius, chemische Analyse der:
1. Soolquelle „Louise" im „Bad Oranienplatz", 1889; 8°.
2. Soolquelle „Paul I." 1889; 8°.
3. Soolquelle „Martha" in der Badeanstalt „Martha". 1890; 8°.
4. Soolquelle „Bonifacius" in der Soolquelle „Bonifacius". 1890; 8°.
5. Antonienquelle zu Warmbrunn in Schlesien, Wiesbaden 1890; 8°.

XXI. SITZUNG VOM 23. OCTOBER 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft IV—VII (April bis Juli) des 99. Bandes, Abtheilung III. der Sitzungsberichte vor.

Es gelangt ein Schreiben des w. M. Herrn Hofrathes Dr. Ludwig Boltzmann zur Verlesung, worin derselbe anzeigt, dass er einem Rufe der Universität München Folge geleistet und in das Ausland übergetreten sei.

Der Secretär überreicht eine Abhandlung von Dr. Gustav Jäger in Wien, betitelt: „Die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln".

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben von Herrn J. Richard Harkup in Krems a. D. behufs Wahrung der Priorität vor, welches nach der Angabe des Übersenders die Beschreibung einer von ihm gemachten Erfindung hinsichtlich der Patronenhülsen für Hinterladerwaffen enthält.

Das w. M. Herr Prof. Lieben überreicht eine Abhandlung des Dr. Bohuslav Brauner in Prag, betitelt: „Volumetrische Bestimmung des Tellurs." I. Theil. Eine maassanalytische Studie.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. Constantin Freib. v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Über fossile *Banksia*-Arten und ihre Beziehung zu den lebenden".

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. IX. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

XXII. SITZUNG VOM 6. NOVEMBER 1890.

Der Secretär legt eine von Herrn Josef Gängl v. Ehrenwerth, k. k. a. o. Prof. an der Bergakademie in Leoben, eingesendete Schrift vor, betitelt: „Ist die directe Darstellung von schmiedbarem Eisen aller Art, beziehungsweise die Darstellung von Roheisen mit Gasen möglich?" Leoben, 1890.

Ferner legt derselbe das erschienene Heft VII (Juli) des 99. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Herr August Adler, Supplent an der k. k. Staats-Oberrealschule in Klagenfurt, übersendet eine Abhandlung: „Zur Theorie der Mascheronischen Constructionen".

Der Secretär überreicht eine Abhandlung von Dr. W. Wirtinger in Wien, betitelt: „Über Functionen, welche gewissen Functionalgleichungen genügen".

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben von Dr. Justinian Ritter von Froschauer in Wien behufs Wahrung der Priorität vor, mit der Aufschrift: „Zur Frage der Immunität für Infectionskrankheiten".

Das w. M. Herr Hofrath A. Winckler überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Über den Multiplicator der Differentialgleichungen erster Ordnung". II.

Das w. M. Herr Prof. A. Lieben übergibt eine Arbeit des Herrn Dr. Rudolph Wegscheider in Wien: „Über Hemipinsäureäthyläther".

Das w. M. Prof. V. v. Lang übergibt eine Mittheilung, welche gewisse Beziehungen betrifft, die von J. J. Thomson zwischen dem Dampfdruck und anderen physikalischen Grössen veröffentlicht wurden.

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

J. Gängl v. Ehrenwerth, „Ist die directe Darstellung von schmiedbarem Eisen aller Art, beziehungsweise die Darstellung von Roheisen mit Gasen möglich?" Leoben, 1890, 8°.

Beitrag zur normalen Anatomie des menschlichen Auges.

„Ist man berechtigt, den Perichorioidalraum und den Tenon'schen Raum als Lymphräume aufzufassen?"

Von

Dr. Fritz Langer,

gew. Assistent an der ersten anatomischen Lehrkanzel der k. k. Universität in Wien.

Aus dem anatomischen Institute des Herrn Prof. E. Zuckerkandl in Wien.

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. October 1890.)

Nach den ersten Mittheilungen Schwalbe's,[1] betreffend die Bedeutung des Spaltraumes zwischen Chorioidea und Sclera einerseits und des Tenon'schen Raumes andererseits, sowie nach der genaueren Beschreibung seiner diesbezüglichen Forschungen[2] wurden die Ergebnisse dieser Untersuchungen, man kann wohl sagen, allgemein in der Anatomie sowohl, als auch in der Ophthalmologie als richtig angenommen. Spätere Arbeiten, die sich theilweise auf die anatomische Betrachtung dieser Räume beschränken, theilweise die Injectionsversuche Schwalbe's bestätigen, aber auch durch physiologische Experimente Klarheit in die Lehre von den Flüssigkeitsbewegungen im Inneren des Auges bringen sollten, sind stets von der Ansicht ausgegangen, dass der Tenon'sche Raum und der Perichorioidalraum, sowie die durch die Injectionen dargestellten Verbindungen dieser beiden Räume als Lymphräume aufzufassen sind, obwohl selbst schon Schwalbe zugibt, dass sich bei der Entwicklung des Perichorioidalraumes ganz bestimmte Momente geltend machen,

---

[1] Centralblatt für die gesammten medicinischen Wissenschaften, 1868, Nr. 54 und 1869, Nr. 30.

[2] M. Schultze's Archiv für mikroskopische Anatomie, Bd. VI, 1870.

wodurch noch eine andere Deutung dieses Spaltraumes zulässig erscheint; auch Toldt[1] spricht nach der Anführung von Schwalbe's Versuchen und deren Ergebnissen die Ansicht aus, dass „der Perichorioidalraum, der Tenon'sche Raum und der supravaginale Raum des Nervus opticus die Beweglichkeit des Augapfels und des Sehnerven ermöglichen" und zieht daraus den Schluss, dass „sie wohl in erster Linie als Gelenkräume aufgefasst werden müssen".

Um nun die Resultate aller dieser Arbeiten, die sich mit der Frage beschäftigen, ob der Perichorioidalraum, der Tenon'sche Raum und die als Verbindungen zwischen beiden beschriebenen Räume um die Venae vorticosae, die Ciliargefässe und Ciliarnerven als Lymphbahnen aufzufassen sind oder nicht, einer kritischen Betrachtung unterziehen zu können, war es natürlich von Wichtigkeit, alle einschlägigen Versuche von Injectionen zu wiederholen und die betreffenden Objecte mikroskopisch zu untersuchen, um den Verlauf der Injectionsmassen genau zu studiren. Anlangend die Technik der Injectionen füge ich hinzu, dass ich abweichend von den bisherigen Methoden der Füllung des Perichorioidalraumes durch Einstich eine speciell zu diesem Zwecke verfertigte Canüle anwandte, welche den Canülen ähnlich construirt ist, die in der Anatomie verwendet werden, wenn es sich darum handelt, Gefässe zu injiciren, ohne deren Continuität aufgeben zu müssen. Eine solche Canüle besitzt als Ende nicht eine abgeschrägte Spitze, sondern eine senkrecht auf ihre Längsaxe aufgesetzte Platte, die eine der Oberflächenwölbung des Bulbus entsprechende Krümmung besitzt; über dem Rohre der Canüle verschiebt sich ein zweites Rohr, das mit einer gleichen Endplatte versehen ist, welche vermittelst eines Schraubengewindes an die erste Platte angepresst werden kann. An der zur Injection passend erscheinenden Stelle wurde die Sclera vorsichtig in meridionaler Richtung eingeschnitten, bis das Gewebe der Chorioidea zur Ansicht kam; dann wurde durch diesen Schnitt die Endplatte der Canüle zwischen Sclera und Chorioidea eingeschoben und die zweite Platte durch das Schraubengewinde angepresst, so dass der Scleralschnitt durch die aneinander-

[1] Lehrbuch der Gewebelehre, 1. Aufl., S. 599.

gedrückten Platten wieder vollständig verschlossen wurde. Meines Erachtens hat dieses Verfahren den Vortheil, dass man erstens mit der Canüle sicher im Perichorioidalraume bleibt und zweitens, dass bei einiger Aufmerksamkeit jede Verletzung der Aderhautgefässe sehr gut vermieden werden kann. Als Injectionsmassen wurden entweder das von Brücke angegebene lösliche Berlinerblau oder eine mit dem gleichen Farbstoffe tingirte Gelatineleimmasse benützt. Sollten diese Injectionspräparate zur mikroskopischen Untersuchung verwendet werden, so wurden sie einer Härtung mit steigendem Alkohol unterzogen; nicht injicirte Objecte habe ich jedoch in einer Mischung von concentrirter wässeriger Pikrinsäurelösung und ebensolcher Sublimatlösung zu gleichen Theilen fixirt und dann ebenfalls in Alkohol gehärtet. Einzelne Theile eines Bulbus wurden nach vorheriger Imbibition mit Chloroform in geschmolzenes Paraffin eingelegt und nach vollendeter Durchtränkung mit demselben in diesem eingebettet, weil bei dieser Methode, ebenso wie bei Celloidineinbettung, künstliche Zerreissungen sicher hintangehalten werden können, was ja für diese Untersuchungen von der grössten Bedeutung ist. Nachdem die Schnitte behufs Erlangung von lückenlosen Serien mit Nelkenölcollodium auf dem Objectträger aufgeklebt waren, wurde das Paraffin durch Xylol wieder vollständig entfernt. Für Schnitte durch ganze Bulbi ist jedoch wegen des grösseren Widerstandes, den Sclera und Linse gegenüber den weicheren Geweben (Cornea, Chorioidea und Retina) bieten, die Einbettung in Celloidin unbedingt vorzuziehen.

Die Ergebnisse meiner Injectionsversuche stimmen im Wesentlichen mit den Resultaten Schwalbe's überein, insoferne nämlich, als durch Einspritzung in den Perichorioidalraum die Injectionsmasse in der That zwischen der Wand des Scleralcanals und den Vortexvenen an die Oberfläche des Bulbus dringt. Allein die Art und Weise, wie sich die Injectionsmasse den Weg aus dem Perichorioidalraume nach aussen bahnt, verdient eine nähere Betrachtung, vorher aber erscheint es geboten, die Wirbelvenen auf ihrem Verlaufe durch die Sclera an nicht injicirten Präparaten zu verfolgen, und zu diesem Behufe will ich einige Details histologischer Natur anführen, da meine Beobachtungen von denen früherer Autoren erheblich abweichen. Den besten Überblick

über diese Verhältnisse zwischen Venenwand und Sclera gewinnt man an Serienschnitten, die in äquatorialer Richtung durch die Bulbuswand geführt wurden, weil so das Gefäss immer sicherer getroffen wird, als an meridionalen Schnitten.

Die Wurzeln der Vortexvenen bilden, wie E. Fuchs[1] genau beschreibt, bei ihrer Vereinigung eine weite Ampulle, aus welcher der Stamm der Vene als ziemlich enges Gefäss hervorgeht und den Perichorioidalraum durchsetzend in den Scleralcanal eintritt. In diesem Canale liegt die Vene im ersten Drittel des Verlaufes durch die Sclera in einem trichterförmigen Raume, der, wie von E. Fuchs sehr genau geschildert wird, von einem Maschenwerk erfüllt ist, das aus stärkeren Längsbalken und aus dieselben verbindenden queren und schiefliegenden Faserbündeln besteht, die beim Menschen mit spärlichen, bei einigen Thieren dagegen mit zahlreichen Pigmentzellen besetzt sind. Dieses Gewebe zeigt demnach die gleiche Zusammensetzung wie die Lamellen der Suprachorioidea selbst und steht mit denselben in continuirlichem Zusammenhange, respective geht direct aus demselben hervor. Die Venenwand, die hier, wie auch E. Fuchs bemerkt, sehr dünn ist, ist mit diesem Balkenwerk innig verwachsen, was auch Dr. A. Birnbacher und Dr. W. Czermak[2] erwähnen. Gegen die Spitze dieses trichterförmigen Raumes nimmt aber dieses pigmentirte Maschenwerk immer mehr und mehr ab, bis es endlich vollständig verschwindet, so dass in den zwei äusseren Dritteln des Scleralcanales die Vene, deren Wand sowohl beim Menschen, als auch bei den Thieren, die ich zu untersuchen Gelegenheit hatte (Schwein, Katze, Kalb, Igel, Maulwurf), nur aus einem Endothelrohre besteht, in ihrer ganzen Circumferenz mit der Sclera so innig verwachsen ist, dass von einem Spaltraume zwischen Venenwand und Sclera füglich nicht mehr die Rede sein kann.

E. Fuchs[3] sagt darüber Folgendes: „Zwischen der Wandung des Scleralcanales und der Vene bleibt ein freier Zwischenraum. Es ist der zuerst von Schwalbe beschriebene Lymphraum,

---

[1] Archiv für Ophthalmologie, Bd. XXX, Abth. IV.

[2] Archiv für Ophthalmologie, Bd. XXXII, Abth. IV, S. 27.

[3] L. c., S. 36.

welcher den perichorioidalen Raum mit dem Tenon'schen Raum in Verbindung setzt. Axel Key und Retzius haben eine trichterförmige Fortsetzung der Lamellen der Suprachorioidea in diesen Raum hineinverfolgt. Diese Lamellen zweigen sich dort von der Suprachorioidea ab, wo die Vene in den Canal eintritt. An der hinteren Seite der Vene dringen mehr (4—5) Lamellen in den Lymphraum ein, als an der vorderen. Innerhalb desselben nehmen sie im Allgemeinen eine zum Gefässe concentrische Lage ein. Zahlreiche schräg ziehende Brücken verbinden die einzelnen Lamellen untereinander, sowie mit der Oberfläche der Vene und der Wand des Scleralcanals. In Folge dessen findet man oft auf der Oberfläche dieser beiden, die flachen Pigmentzellen der Suprachorioidea aufgelagert." Ich kann mich jedoch der Ansicht nicht verschliessen, dass dies nach meinen Präparaten, die unter den oben angeführten Cautelen von ganz frischen Objecten hergestellt wurden, nur für das erste Drittel des Venenverlaufes gelten kann. Ferner sagt Fuchs gleich nach oben citirter Stelle, nachdem er erwähnt hat, dass der Lymphraum streckenweise obliterirt: „An Stellen, wo der Scleralwand keine Suprachorioidallamellen anliegen, ist sie von Endothelkernen besetzt. Es handelt sich hier ohne Zweifel um eine Fortsetzung jenes Endothelbelages, welchen Schwalbe an der inneren Oberfläche der Sclera beschrieben hat." Es wird jedoch hier in keiner Weise erwähnt, wie sich an solchen Stellen Venenwand und Sclera zu einander verhalten; denn da auch die Venenwand am Querschnitte solche Endothelkerne zeigt, müsste man hier zwei Endothellagen unmittelbar neben einander sehen, da bei dem Fehlen des Lymphraumes das Endothelrohr der Vene der mit Endothel besetzten Sclera dicht anliegen muss; ich habe aber weder beim Menschen, noch beim Thiere je etwas Ähnliches zu Gesicht bekommen können. Birnbacher und Czermak[1] sagen bei Besprechung des fraglichen perivasculären Lymphraumes: „In den äusseren zwei Drittheilen stellt derselbe (i. e. der Lymphraum) höchstens eine capilläre Spalte vor, welche eigentlich von den zwischen den Scleralbündeln befindlichen Gewebsspalten sich nicht unterscheidet. Ja meist liegt Venenwand und Sclera

---

[1] Graefe's Archiv für Ophthalmologie, Bd. XXXII, Abth. 2, S. 101.

so dicht an einander, dass von einem Spaltraume nichts wahrzunehmen ist." Ich gebe zur Veranschaulichung dieses Verhaltens die Abbildung eines äquatorialen Schnittes durch eine Vena vorticosa vom Menschen (vide Fig. 1) und in Fig. 2 das gleiche Bild vom Kalbe, wobei ich zu letzterer Zeichnung bemerken muss, dass das Pigment in der Umgebung der Vene nicht befremden darf, da man bei manchen Thieren und auch beim Menschen an vielen Stellen der Sclera zerstreut Pigment vorfindet. Toldt[1] erwähnt „zweierlei Bindegewebszellen der weissen Augenhaut; die einen sind dünne, farblose, durchsichtige Schüppchen, mit flachen länglichen Kernen versehen; .....die anderen treten durch ihren Gehalt an Pigmentkörnchen viel auffälliger hervor, sind aber beim Menschen nur sehr spärlich, bei den meisten Thieren hingegen reichlicher vorhanden".[2] Ich glaube dies anführen zu müssen, um dem eventuellen Vorwurfe entgegenzukommen, dass die Vene noch in dem ersten Drittel des Scleralcanales getroffen worden wäre, dort, wo in dem trichterförmigen Raume das mehrfach erwähnte pigmentirte Gewebe liegt. Es sind aber beide Venen an der Grenze zwischen mittlerem und äusserem Drittel der Sclera in äquatorialer Richtung durchschnitten. An beiden Präparaten ist wohl ganz deutlich zu sehen, dass ein perivasculärer Raum hier nicht existirt, ein Verhalten, das sich nach meinen Erfahrungen ausnahmslos bei den Vortexvenen des Menschen vorfindet, und in gleicher Weise konnte ich dasselbe bei mehreren Thieren (Schwein, Katze, Kalb, Igel, Maulwurf) constatiren.

Dieses histologische Verhältniss der Vena vorticosa lässt also erkennen, dass eine offene Communication zwischen Perichorioidalraum und dem Tenon'schen Raum hier nicht vorhanden ist; demnach ergibt sich, dass die Behauptung E. Fuchs':[3] „Nach der gegebenen Schilderung umgibt der Lymphraum die Vene wie ein Mantel" nicht mehr aufrecht erhalten werden kann,

---

[1] Gewebelehre, 1884, S. 583.

[2] Ich selbst sah in einem Falle Pigment in der menschlichen Sclera in der Umgebung der Vena vorticosa, das sich der ganzen Länge des Scleralcanales entsprechend bis an die Oberfläche des Bulbus verfolgen liess.

[3] L. c., S. 39.

ebenso bedarf der Ausspruch Toldt's:[1] „In denselben (Lücken für Arterien, Nerven und Wirbelvenen) sind die genannten Gebilde durch lockeres Bindegewebe mit dem Gewebe der Sclera verknüpft, etwa so, wie wir es an vielen anderen Orten finden, wo Gefässe oder Nerven eine stärkere Fascie durchsetzen" einer Correctur, nämlich in Bezug auf die Vene. Ferner muss die Ansicht Fuchs':[2] „von allen Communicationen sind die Lymphräume um die Venen am weitesten" dahin richtig gestellt werden, dass ein perivasculärer Raum um die Vortexvenen, der nach innen und nach aussen offen ausmündet und daher den Tenon'schen Raum mit dem perichorioidalen Raume in Verbindung setzen könnte, wie dies Fuchs behauptet, gar nicht existirt.

Es bleibt also noch die Frage offen, wieso die Injectionsmassen trotz des Mangels einer perivasculären Lymphspalte mit der Vene aus dem Perichorioidalraume in den Tenon'schen Raum gelangen, da ja dieser Vorgang bei jedem Injectionsversuche zu sehen ist. Zur Erkenntniss dieses Factums ist es vortheilhaft, die eingespritzte Flüssigkeit auf ihrem Wege zu verfolgen, das heisst, man muss Objecte untersuchen, bei denen die Injection noch nicht so weit gediehen ist, dass der Tenon'sche Raum auch schon gefüllt wurde und sich die Masse im ganzen Verlaufe der Vene im Scleralcanale um dieselbe herum befindet, weil in solchen Fällen nicht mehr oder nur sehr schwer zu erkennen ist, welche Gewebsspalten die Injectionsmassen zum Durchtritte benützen.

Ich gebe in Fig. 3 die Abbildung eines Schnittes aus einer meridionalen Schnittserie; die Vene ist nicht in ihrer ganzen Länge während ihrer Passage durch die Sclera getroffen, da ja diese Gefässe selten rein meridional verlaufen. Die Injection wurde mit einer Lösung von Berlinerblau gemacht, und zwar so, dass die Masse unter sehr gelindem Drucke nur so lange eingespritzt wurde, bis sie an der Aussenfläche des Bulbus als blauer Punkt sichtbar wurde. Bei der Betrachtung der Zeichnung fällt sofort auf, dass die Injectionsmasse an der äusseren (vorderen)

---

[1] L. c., S. 585.

[2] L. c., S. 55, wo von den Communicationen des Perichorioidalraumes mit dem Tenon'schen Raume die Rede ist.

Seite der Vene aus dem Perichorioidalraum abzufliessen im Begriffe ist, an einer Stelle also, wo nach E. Fuchs Obliterationen des perivasculären Raumes durch Verwachsung der Venenwand mit der Sclera häufig vorkommen sollen, was er in Folgendem ausdrückt: „Ich habe diese Verwachsungen in der Regel an der äusseren Seite, viel weniger an der inneren Seite der Vene gefunden",[1] während Schwalbe angibt, dass der Lymphraum die Vene allseitig umgebe und die Injectionsmasse rings um das Gefäss gefunden wurde.[2] Gleich darauf heisst es bei Schwalbe: „Nur kurz vor dem Austritt auf die Oberfläche des Bulbus wird der Befund ein anderer, indem man nun den Querschnitt der Vene und des mit der Injectionsmasse gefüllten Canales neben einander findet, und zwar so, dass der der Vene am weitesten nach aussen liegt." Dazu bemerkt noch Fuchs: „An der äusseren (vorderen) Seite der Vene war die Injectionsflüssigkeit offenbar durch die Obliteration am Austritte gehindert worden."

Wie jedoch an Fig. 1 zu sehen ist, liegt in meinen Präparaten die Injectionsmasse der äusseren (vorderen) Seite der Vene an, während sie an der inneren (hinteren) Seite derselben in dem trichterförmigen Raume, der die Vene im Anfange des Scleralcanales umgibt, zwischen dem dort befindlichen Balkenwerke und den Bündeln der Sclera stehen geblieben ist. Ich glaube, dass die Erklärung dafür einfach darin zu suchen ist, dass, da die Injection nur unter schwachem Drucke ausgeführt wurde, die Masse dort leichter vordrang, wo sie aus dem Perichorioidalraume, dem schrägen Venenverlaufe folgend, nur unter sehr stumpfem Winkel in den Scleralcanal sich ergoss, während sie an der entgegengesetzten Seite einstweilen nicht weiter gegangen war, offenbar nur desswegen, da sie dort unter sehr spitzem Winkel nach rückwärts hätte umbiegen müssen, wogegen sich jedenfalls ein grösserer Widerstand vorgefunden hätte, zu dessen Überwindung der geringe Druck der Injection sicherlich noch zu schwach war. Hätte man diesen Druck gesteigert, so wäre auch hier die Flüssigkeit zwischen Sclera und Vene in den Tenon'schen Raum abgeflossen.

[1] L. c., S. 40.
[2] L. c., S. 35

Fig. 4 und 5 zeigen Äquatorialschnitte durch die Wand eines Bulbus, dessen Perichorioidalraum mit blauer Gelatineleimmasse injicirt worden war. An der ersteren Abbildung erscheint der Querschnitt der Injectionsmasse als länglicher, an beiden Seiten zugespitzter Streifen an der Aussenseite der Vene, die sich, wie gewöhnlich, als längsovaler Spalt präsentirt. Durch die Injectionsmasse ist das Endothel der Vene von der Wand des Scleralcanals abgehoben worden, nach den früher geschilderten histologischen Verhältnissen also eine künstliche Trennung dieser sonst mit einander verwachsenen Gebilde erzeugt worden, ausserdem aber sieht man zu den beiden Seiten die blaue Masse noch zwischen den Scleralfasern, ziemlich weit von der Vene weg, vorgedrungen, wo sich sonst an nicht injicirten Objecten von einer Spaltbildung keine Spur vorfindet. Noch anschaulicher wird dieser Umstand bei Betrachtung eines weiteren Schnittes dieser Serie, z. B. an der Aussenseite der Sclera, wovon uns Fig. 5 ein Bild gibt. Die Venenwand besteht hier bereits ausser dem Endothelrohre noch aus einer adventitiellen Schichte, in welcher sich schon Muskelfasern bemerkbar machen. Hier sieht man die Injectionsmasse zwischen Intima und Adventitia der Vene, oder zwischen Bündeln der adventitiellen Schichten, von wo aus sie bei stärkerem Drucke in das Gewebe zwischen Sclera und Augenmuskeln dringt, was nur nach arteficieller Trennung (Zerreissung) des Zusammenhanges aller dieser Theile geschehen kann; die Flüssigkeit nimmt also auch hier einen Weg, der vorher als Bahn für Flüssigkeitsströme nicht bestanden hatte. Man sieht an diesem Präparate an der Aussenseite der Sclera die schon mit Adventitia versehene Wirbelvene, an der einen Seite derselben die Injectionsmasse noch in der Sclera, zwischen deren einzelnen Fasern; weiter nach aussen, wo die adventitiellen Schichten mehr und mehr an Dichte zunehmen, ist die Masse an einer Stelle bereits in das Gewebe des Tenon'schen Raumes vollständig eingedrungen, während sie an der anderen Seite zwischen Endothel und Adventitia der Vene als feiner blauer Streifen ausläuft. Wo die Masse in dicker Schichte in den Tenon'schen Raum hinausgeflossen ist, lässt sich über ihre Lage wohl nichts Genaueres sagen, da die histologischen Details durch die intensiv dunkle Farbe der Gelatineleimmasse vollständig

verdeckt sind; um so deutlicher aber sieht man an der entgegengesetzten Seite, dass hier nur ein Artefact vorhanden ist, da man doch ganz gewiss nicht eine Lymphbahn zwischen Intima und Adventitia einer Vene annehmen kann, die also nicht einmal perivasculär gelegen wäre, sondern innerhalb zweier Gewebsschichten, welche die Wand eines Blutgefässes bilden.

Nach dem bisher Gesagten kann es als sicher gelten, dass es um die Wirbelvenen keinen perivasculären Lymphraum gibt; die Nothwendigkeit eines solchen entfällt aber von selbst, wenn der Nachweis gelingt, dass weder der Perichorioidalraum, noch die Spalträume zwischen den Augenmuskeln und dem Bulbus als Lymphbahnen des Auges anzusehen sind. Dazu ist jedoch wieder ein näheres Eingehen in die Histologie dieser Regionen nothwendig. Bezüglich des Suprachorioidalraumes brauche ich nur auf die Beschreibung desselben durch Schwalbe zu verweisen, der uns eine sehr genaue Schilderung des daselbst durch Silberlösungen nachweisbaren Endothels, der zwischen Chorioidea und Lamina fusca sclerae ausgespannten Fäden und Balken, sowie auch der Ausdehnung dieses Raumes in injicirtem Zustande beim Menschen sowohl, als auch bei einigen Thieren gibt, wozu ich jedoch bemerke, dass durch die Injection dieser Raum zum Mindesten gegen die Eintrittsstelle des Nervus opticus hin eine künstliche Vergrösserung erhält.

Anlangend die mikroskopische Anatomie des Tenon'schen Raumes sind jedoch noch einige bemerkenswerthe Details nachzutragen. Der Übergang des Scleralgewebes in das angrenzende Gewebe geschieht nämlich nur allmählich, wenn er sich auch an einigen Stellen rascher, an anderen minder schnell vollzieht.

An der vorderen Hälfte des Bulbus, nahe der Cornealscleralgrenze sieht man die Bündel der weissen Augenhaut sich langsam auffasern und nur allmählich in das subconjunctivale Bindegewebe übergehen, was in Fig. 6 ganz anschaulich dargestellt ist. Etwas Ähnliches findet sich aber auch unmittelbar hinter dem Äquator, wo die Muskeln der Sclera nicht mehr knapp anliegen. In Fig. 7 ist eine solche Stelle, in äquatorialer Richtung geschnitten, abgebildet; man sieht hier zur Sclera parallel ziehende Bindegewebsfasern, die allerdings gegen den Muskel zu etwas spärlicher werden; der Übergang zu dem dichten Scleralgewebe

vollzieht sich jedoch auch hier nur sehr langsam. Verfolgt man die Anordnung dieses Gewebes noch weiter nach rückwärts, so wird man die bindegewebige Brücke zwischen Augenmuskel und Sclera nach und nach in jenes Fettgewebe übergehen sehen, das den Raum hinter dem Bulbus ausfüllt und nur von jenen Gebilden durchsetzt wird, die sich zum Bulbus begeben oder von demselben herkommen. Aber ein Spaltraum in jenem Sinne, wie ihn Schwalbe durch seine Injectionen nachgewiesen zu haben glaubt, findet sich hier nicht vor; jedoch existiren an einigen Orten der Circumferenz des Bulbus Stellen, an denen die eben beschriebene, ziemlich dichte Bindegewebsschichte lockerer erscheint, und zwar befinden sich diese unmittelbar unter den Insertionen der geraden und schiefen Augenmuskeln, respective unter den Sehnen dieser. Um nämlich eine Drehbewegung des Augapfels bewirken zu können, muss jeder der geraden Augenmuskeln den Äquator des Bulbus überschreiten, da anderenfalls jede Contraction eines solchen Muskels nur ein Zurücktreten des Auges in die Orbita zur Folge haben könnte; dementsprechend gehen die Sehnen der Muskeln 7—8 *mm* vor dem Äquator in die Sclera ein, dieselbe nicht unbeträchtlich verstärkend. Unter den Sehnen ist nun allerdings ein Spaltraum vorhanden, der nach rückwärts bis nahe zum Äquator reicht, der aber auch, ähnlich wie der Perichorioidalraum, von feinen Fäden durchzogen ist, die sich, je mehr sie dem Äquator naherücken, immer dichter und dichter anordnen, bis sie endlich nach Überschreitung des Äquators jenes früher beschriebene dichte Bindegewebe formiren, das zwischen Sclera und Musculatur liegt und gegen den Hintergrund der Orbita zu in das retrobulbäre Fett übergeht. Dieses Verhalten ist in Fig. 8 zu sehen, die uns einen Schnitt durch Sclera und Muskelsehne vor Augen führt. Man sieht sehr schön jenes lockere Gewebe zwischen Sclera und Sehne, sowie das Dichterwerden desselben nach rückwärts unter dem Muskel. Zum Vergleiche mit diesem Präparate stelle ich die Abbildung eines sagittalen Meridionalschnittes durch das Auge eines viermonatlichen menschlichen Embryos daneben (Fig. 9), an dem sich in der Chorioidea noch keine Spur von Pigment findet, ebenso fehlt auch jede noch so geringe Andeutung eines Spaltraumes, der dem Perichorioidalraume entsprechen könnte. Man begegnet aber auch unter dem

Muskel und seiner Sehne nicht jenem lockeren Gewebe, wie es beim Erwachsenen vorkommt, sondern überall liegt zwischen diesen und der Sclera dichtes, der Sclera parallelfaseriges, von derselben kaum zu unterscheidendes Bindegewebe. Da sich die Spalträume zwischen Chorioidea und Sclera einerseits, zwischen dieser und der Muskulatur anderseits erst viel später entwickeln, scheint ihr Auftreten nur ein Postulat der Bewegungen des Bulbus zu sein, respective eine Folge der durch die Accommodation bedingten Verschiebungen der Chorioidea an der Sclera. Diese Verhältnisse hat auch Schwalbe schon gekannt, wie aus seiner Äusserung[1] hervorgeht: „Ich bin desshalb geneigt, die stärkere Entwicklung der Suprachorioidea dem Einflusse der Accommodation zuzuschreiben.“ Ganz dasselbe ist nun sicher auch bei der Entwicklung jener nur von zarten Bindegewebsbälkchen durchzogenen Räume unter den Augenmuskeln der Fall. Denn da bei jeder Contraction eines Augenmuskels sich derselbe bei der nun folgenden Drehbewegung des Augapfels von diesem entfernen (abwickeln) muss, ist die Anwesenheit eines lockeren Gewebes zwischen den sich aneinander bewegenden Theilen unbedingt nothwendig, da jedes dichter gefügte Gewebe einen zu grossen Widerstand setzen würde. Daraus erklärt sich auch, warum weiter nach rückwärts, hinter dem Äquator des Bulbus, das episclerale Gewebe dichter angeordnet sein kann, als unter der Sehne, einfach aus dem Grunde, weil die Verschiebung zwischen Sclera und Muskel immer geringer wird, je weiter man sich dem hinteren Pole des Bulbus und dem Ursprunge der Augenmuskeln nähert.

Interessante Verhältnisse liefert in dieser Hinsicht die Untersuchung der Augen verschiedener Thiere, bei denen man den Ciliarmuskel in sehr differirender Weise entwickelt findet, wobei dann im Verhältnisse zu dessen Mächtigkeit auch die Entfaltung des perichorioidalen Spaltensystems steht. So zeigt z. B. unsere Hauskatze einen sehr stark ausgebildeten Ciliarmuskel, der sehr weit nach rückwärts reicht, demgemäss entsprechend seiner Länge eine ziemlich bedeutende Verschiebung der Chorioidea an der Sclera hervorrufen können wird; offenbar aus diesem

---

[1] L. c., S. 13.

Grunde ist auch das perichorioidale Maschenwerk sehr deutlich ausgeprägt und besteht aus Bindegewebsbalken, die wie beim Menschen sich von der Chorioidea zur Sclera hinüberziehen und allenthalben mit Pigmentzellen bedeckt sind. Untersucht man dagegen das Auge des Igels, das eine sehr stark gewölbte, nahezu bis an den Äquator reichende Cornea besitzt, so sieht man den Ciliarmuskel an den meisten Schnitten einer und derselben Serie derart von Pigment durchsetzt, dass manchmal kaum etwas von Muskelsubstanz wahrzunehmen ist. Bei diesem Thiere fehlt nun der Perichorioidalraum vollständig, sicherlich nur aus dem Grunde, weil bei der Kleinheit des Auges überhaupt, dann in Folge des relativ schwachen Ciliarmuskels und der geringen Länge der Chorioidea (liegt ja doch der M. ciliaris fast im Äquator) die Verschiebung zwischen Chorioidea und Sclera nur eine ganz minimale sein kann, wenn überhaupt je eine solche zu Stande kommt. An Stelle der beim Menschen sehr locker gewebten Suprachorioidea und der in derselben befindlichen Spalten sieht man beim Igel zwischen Chorioidea und Sclera sehr dichtes, pigmentirtes Gewebe, das seiner Lage nach ganz der Lamina fusca sclerae entspricht, aber bedeutend stärkere Dimensionen zeigt und nur scheinbar Lücken enthält, denn diese erweisen sich bei starker Vergrösserung immer von kernhältigen Scleralfasern ausgefüllt. Versucht man an einem dünnen Schnitte des Igelauges durch Zupfen mit zwei Präparirnadeln die Chorioidea von der Sclera zu trennen, so gelingt dies nicht. Stets bleibt die Aderhaut mit jener der Lamina fusca sclerae entsprechenden pigmentirten Lamelle in innigem Zusammenhange; aber auch diese ist mit den Scleralfasern fest verwachsen. Auch von einem Spaltraume zwischen Bulbus und den Augenmuskeln ist nichts wahrzunehmen, ausgenommen eine sehr kleine Spalte am Orte der grössten Verschiebung zwischen Sehne und Sclera, also unmittelbar unter der ersteren, während unter der eigentlichen Muskelsubstanz, zwischen ihr und der Sclera sich genau so wie beim Menschen dichtes Bindegewebe vorfindet, das nach und nach in das retrobulbäre Fettgewebe übergeht (Fig. 10).

Noch prägnanter sind diese Verhältnisse beim Maulwurfe, wo von einem Raume zwischen der sehr wenig pigmentirten Chorioidea und der sehr dünnen Sclera keine Spur vorhanden ist'

ebenso wenig zwischen dieser und den Augenmuskeln, wohl auch nur aus dem früher angeführten Grunde, nämlich einer der ausserordentlichen Kleinheit des ganzen Sehorganes entsprechenden geringen Excursion der bewegenden und bewegten Theile. Nimmt man darauf Rücksicht, so bleibt es ziemlich irrelevant, ob man den Ciliarmuskel beim Maulwurf so stark annimmt, wie Hess,[1] der ihn als 0·02 *mm* starke, der Sclera anliegende Schichte beschreibt, was einem Neuntel des Retinadurchmessers, der mit 0·18 *mm* angegeben wird, entsprechen würde, obwohl es mir scheint, dass der M. ciliaris nicht in diesem Maasse entwickelt vorzukommen pflegt. Leider ist in der Abbildung, die Hess zu seiner Abhandlung gibt, von einem Ciliarmuskel nichts zu sehen, so dass ein Vergleich der Dicke des Ciliarmuskels mit der der Retina nicht möglich ist.

C. Kohl spricht sich über den Muskel überhaupt nicht genauer aus, sondern sagt nur:[2] „Die processus ciliares sind stark entwickelt und stets vollkommen pigmentirt."

Jedenfalls ist es, sowie auch beim Igel, sehr schwer, wegen des so zahlreich angehäuften Pigmentes einen sicheren Schluss auf die Dimensionen des Ciliarmuskels zu ziehen, was auch von Kadyi[3] zugestanden wird. Was aber unmittelbar an der Sclera von länglichen, kernhältigen, sich auch stärker färbenden Fasern zu sehen ist, kann man nicht ohneweiters als Musculatur ansprechen, da man auch sonst an den verschiedensten Orten der Sclera ähnliche Gebilde sehen kann. Immerhin ist es auffallend, dass gerade solche Augen einen sehr mangelhaft ausgebildeten Ciliarmuskel besitzen (und dass dies der Fall ist, dafür scheint mir das Auftreten von Pigment zu sprechen, wo sich sonst nur Muskelsubstanz vorfindet), welche eine sehr stark gewölbte Cornea und ebensolche Linse besitzen. Eine solche Hornhaut besitzt bekanntlich der Maulwurf, man kann sogar sagen, dass dessen Cornea einen Conus mit abgerundeter Spitze darstelle, während der Igel ebenfalls eine Hornhaut mit sehr kleinem Krümmungsradius aufweist, dazu aber auch eine Linse, die sehr stark biconvex ist. Ob auch der Maulwurf eine solche Linse

---

[1] Graefe's Archiv, Bd. XXXV, 1. Abth., S. 3.

[2] Zoolog. Anzeiger, 1889, Nr. 312 und 313.

[3] Denkschrift. der Akademie der Wissenschaften in Krakau, Bd. IV.

besitzt, vermag ich bis jetzt nicht zu entscheiden, da ich ihre Dimensionen bei mehreren Exemplaren von *Talpa europaea* erheblich variiren gesehen habe. Möglicherweise lässt sich dieser Umstand auch unseren Conservirungsmethoden zuschreiben, die den Kern aller Linsen von erwachsenen Thieren und Menschen in eine sehr harte, spröde, bröckelige Masse umwandeln, die nur in Celloidin schnittfähig wird, während die Maulwurfslinse, wie die Linsen der Embryonen bis zu einem gewissen Alter, vollständig weich und auch in Paraffin sehr leicht schneidbar bleibt. Dabei wäre es aber denkbar, dass eine solche Linse schrumpft, wie es auch der Glaskörper gewöhnlich zu thun pflegt, und dabei ihre Contouren ändert.

Gewiss erscheint es mir aber, dass diese kleinen Bulbi einen sehr starken dioptrischen Apparat besitzen, dessen Brennweite, wie an jedem Durchschnitte durch ein solches Auge sehr leicht zu sehen ist, eine sehr kleine ist, was unbedingt mit sich bringen muss, dass der Accommodation nur eine sehr kleine Rolle zufallen kann, da die Focaldistanz sich nahezu gleich bleibt, mögen die zu brechenden Strahlen die brechenden Medien parallel treffen, wie beim Sehen in die Weite, oder divergent, wie beim Sehen in der Nähe. Bewegt sich aber die Accommodation nur innerhalb sehr enger Grenzen, so resultirt daraus eine ganz minimale Verschieblichkeit der Chorioidea, und damit entfällt naturgemäss die Nothwendigkeit eines lockeren Zwischengewebes zwischen Ader- und Lederhaut. Wäre jedoch der Perichorioidalraum ein Lymphraum, so dürfte er bei den im Principe mit dem Menschenauge vollständig gleich construirten Igel- und Maulwurfsauge unter gar keinen Umständen fehlen.

Nach alledem ist es wohl sicher, dass weder der Perichorioidalraum, noch der Tenon'sche Raum als Lymphräume zu deuten sind, da gegen diese Auffassung theilweise die histologischen Verhältnisse, dann aber auch die Entwicklungsgeschichte, die Resultate der vergleichend-anatomischen Untersuchungen, sowie die Mechanik der Accommodation und Bulbusbewegung sprechen.

Dass man beide Räume injiciren kann, beweist noch immer nichts, da die oben beschriebenen zarten Gewebe dem Drucke der Injectionsmassen sehr leicht nachgeben (zerreissen) und

denselben in der Richtung des geringsten Widerstandes einen Ausweg gestatten, im Tenon'schen Raume demnach nur nach rückwärts, da nach vorne das derbe subconjunctivale, gegen die Sclera nicht scharf abgegrenzte Gewebe der Injectionsmasse Halt gebietet. Die in den Perichorioidalraum injicirten Massen finden den geringsten Widerstand in dem die Vortexvenen umgebenden trichterförmigen Gewebe, von wo aus sie wie ein Keil zwischen der Wand des Scleralcanals und dem Endothelrohr der Vene, ja sogar zwischen den Scleralfasern selbst vordringen, dann aber in der Adventitia der Vene fortschreiten, bis der steigende Druck die Fasern der Adventitia auseinander drängt, um der Flüssigkeit einen Ausweg in das Gewebe des Tenon'schen Raumes zu verschaffen. Aus der Möglichkeit, solche Spalträume mit erstarrenden Massen zu füllen, darf nie gefolgert werden, dass man einen Lymphraum vor sich hat, man müsste ja sonst auch den Raum zwischen knöchernem Schädel und Galea aponeurotica, der auch, wie schon makroskopisch zu sehen ist, von zartem Bindegewebe erfüllt ist, als Lymphraum erklären, da seine Injection auf weite Strecken sehr leicht gelingt. Genau betrachtet verlaufen die Injectionsmassen in diesen Fällen nicht in Bahnen, die de norma Flüssigkeiten zur Fortbewegung dienen, sondern sie dringen zwischen einzelnen Gewebsschichten, wo kein zu grosser Widerstand sich entgegenstellt, unter Zerreissung der dünneren Zwischenschichten weiter, verhalten sich also genau so wie Extravasate.

Dass wir aber unter den Sehnen wirklich eine deutliche Spalte finden, kann uns nicht befremden, da wir dafür in der Anatomie mannigfache Analoga in Gestalt der Schleimbeutel, Sehnengelenke und Sehnenscheiden haben, an deren innerer Auskleidung sich dieselben Silberbilder nachweisen lassen, wie im Perichorioidalraume. Als Beispiele solcher durch Bewegung, respective Excursionsgrösse zwischen bewegten Theilen bedingter Spalträume genügt die Erwähnung der Bursa subscapularis, des Schleimbeutels unter der Bicepssehne bei deren Insertion an der Tuberositas radii, des Sehnengelenkes zwischen Tensor palati mollis und dem Hamulus pterygoideus, des Schleimbeutels zwischen Iliopsoas und Hüftbein etc. etc. Auch die Entwicklung dieser Spalten geht genau so vor sich, wie die des Tenon'schen

und perichorioidalen Raumes, denn bei der Untersuchung einer Querschnittserie durch den Vorderarm desselben viermonatlichen Embryo, von dem der sagittale Schnitt durch das Auge stammt, war von den Sehnenscheiden der Fingerbeuger noch keine Spur zu sehen. Diese beim Erwachsenen so schön sichtbaren, auch injicirbaren Räume entwickeln sich später nur auf Grund der Nothwendigkeit leichterer Bewegung und Reibungsverminderung.

Es bleibt daher nichts Anderes übrig, als die Entstehung des Perichorioidalraumes auf die Verschiebung der Chorioidea an der Sclera zurückzuführen und den Tenon'schen Raum, d. h. die Spalten unter den Sehnen der Augenmuskeln als Sehnen- oder Muskelgelenkräume aufzufassen.

Betrachtet man ferner die Stellen, an den die Vortexvenen in der Regel den Scleralcanal verlassen, denn kleinere Abweichungen kommen auch hier vor, so wird man dieselben an der oberen Hälfte des Bulbus 7—8 *mm* hinter dem Äquator finden, an der unteren Seite jedoch nur 5—6 *mm* hinter diesem (E. Fuchs), also an Stellen, wo die Muskeln nicht mehr direct der Sclera anliegen, sondern von dieser bereits durch die vorhin beschriebene ziemlich dichte Zwischenschichte getrennt sind, wo der unter der Sehne befindliche Spaltraum also nicht mehr existirt. Fuchs[1] sagt selbst indem er von diesen Austrittstellen spricht: „An dieser Stelle liegt stets schon eine nicht unbeträchtliche Schichte orbitalen Fettgewebes zwischen den geraden Augenmuskeln und der Sclera.“ Wie aber aus der Betrachtung der mikroskopischen Bilder von Querschnitten der Vortexvenen hervorgeht, verlaufen diese ohne jeden perivasculären Raum durch die Sclera und treten, nachdem sie diese passirt haben, auch nicht in einen Spaltraum, sondern sind ausser von ihrer Adventitia noch von dem episcleralen Bindegewebe umgeben. Man kann daher diese Adventitia auch nicht als Fortsetzung der suprachorioidalen Lamellen auffassen, wie Fuchs dieses aus der Anwesenheit vereinzelter Pigmentzellen schliessen zu können glaubt, denn es findet sich, wie schon erwähnt, Pigment ziemlich häufig in der Sclera, besonders bei gewissen Thieren so z. B. beim Schwein, sondern es waltet hier dasselbe Ver-

---

[1] L. c., S. 41.

hältniss vor, wie bei den Emissarien der Schädelvenen oder bei Venen, die straffe Fascien durchsetzen. Auch diese sind ohne Tunica muscularis fest mit ihrer Umgebung verwachsen, so dass das Lumen solcher Venen unter allen Umständen erhalten bleibt und bei Durchschneidung der Vene nicht durch Zusammenfallen der Wände schwindet, sondern stets klafft, wodurch bekanntlich eine für die Fortbewegung des venösen Blutes günstige Saugwirkung erzeugt wird. Nach dem Verlassen solcher Canäle sind die Venen wieder mit Muscularis und Adventitia versehen und in lockeres Bindegewebe eingebettet, das durch seine Nachgiebigkeit Schwankungen der Blutfüllung in gewissem Grade gestattet. Da nun die Vortexvenen in ganz gleicher Weise gebaut sind, scheinen sie durch diese Einrichtung der Blutcirculation im Auge förderlich zu sein. In diesem Sinne scheint auch dem im Anfange des Scleralcanals die Vene umgebenden suprachorioidalen Gewebe eine Bedeutung zuzukommen, indem es die fehlende Adventitia ersetzt und das Blutgefäss bei den Verschiebungen der Chorioidea an der Sclera vor Knickung (Dehnung) und folgender Verengerung des Lumens bewahrt.

Nach der Topographie der Austrittstellen der Vortexvenen aus der Sclera ist demnach jede Möglichkeit ausgeschlossen, dass hier eine Communication zwischen dem perichorioidalen und Tenon'schen Raume vorhanden sein könnte. Noch bleibt aber zu besprechen, ob diese Communication durch jene Räume zu Stande kommen kann, die sich um die Ciliargefässe und -Nerven vorfinden.

Die genannten Gebilde treten am hinteren Pole des Bulbus an denselben heran, an einer Stelle, wo sich beim Menschen keine Musculatur befindet, und durchsetzen das rings um den Nervus opticus gelegene Fettgewebe; die Sclera durchbohren sie in schiefer Richtung und sind dabei ringsum von feinen Bälkchen umgeben, die theils parallel zu ihnen verlaufen, theils Verbindungen dieser mit Pigmentkörnchen versehenen Bindegewebsfasern unter sich, mit der Wand des Scleralcanals und der Arterie, respective dem Nerven darstellen. E. Fuchs sagt darüber:[1] „Weder die Arterie, noch der Nerv sind irgendwo mit

[1] L. c., S. 52.

der Wand des Scleralcanales verwachsen. Es befindet sich daher zwischen ihnen und dem Scleralcanale in dessen ganzer Länge ein freier Raum — Lymphraum." Aber auch diese angeblichen Lymphräume können mit dem Tenon'schen Raume keine Beziehungen haben, da, wie früher schon nachgewiesen wurde, eine wirkliche Spalte nur unter den Sehnen der Muskeln vor dem Äquator zu finden ist, und auch diese keinen Lymphraum darstellt, hinter dem Äquator jedoch der Sclera Bindegewebe anliegt, das in das retrobulbäre Fettgewebe übergeht, ohne dass es irgendwo zu einer evidenten Spaltbildung kommt. Überdies lassen sich diese perivasculären, von lockeren Geweben erfüllten Räume nie vom Perichorioidalraum aus injiciren, welcher Umstand Fuchs zu folgender Äusserung Anlass gibt: „Es ist immerhin auffallend, dass die Injection dieser Räume so schwer gelingt. Ich dachte dadurch zum Ziele zu kommen, dass ich vor der Injection die Lymphräume der Wirbelvenen durch kleine Holzspähne verschloss. Wenn ich dann den Perichorioidalraum injicirte, konnte ich den Bulbus bis zur Steinhärte füllen und beliebig lange auf dieser Spannungshöhe erhalten, ohne dass Flüssigkeit längs der Wirbelvenen abfloss. Trotzdem füllten sich weder bei Menschen- noch bei Schweinsaugen die um die Arterien und Nerven gelegenen Lymphräume." Untersucht man jedoch die Ausdehnung des Raumes zwischen Chorioidea und Sclera, so wird man sehr bald die Ansicht gewinnen, dass eine solche Füllung vom Perichorioidalraume aus ganz undenkbar ist, denn dort, wo die Arterien und Nerven nach vollendetem Durchtritte durch die Sclera zwischen dieser und der Chorioidea sich in Zweige auflösen, oder von hier aus noch weiter nach vorne verlaufen, ist die Verwachsung der Ader- und Lederhaut eine so feste, dass von einem Spaltraume nicht die Rede sein kann.

Die Räume um die genannten Gefässe und Nerven haben vielmehr eine ganz andere Bedeutung. Da die Ciliararterien vermöge ihrer Tunica muscularis ihr Volumen ändern können, muss in ihrer Umgebung ein Gewebe vorhanden sein, das entweder durch Compressibilität oder durch das Vermögen, nach irgend einer Richtung, hier also gegen die retrobulbären Fett- und Bindegewebsschichten, auszuweichen, der Arterie Platz für Schwankungen ihres Durchmessers schafft. Die Ciliarnerven

hingegen benöthigen eine solche bindegewebige Hülle, um bei den Bewegungen des Bulbus nicht gezerrt zu werden, was unbedingt geschehen müsste, wenn sie mit der Sclera direct verwachsen wären, während durch das lockere Gewebe der Nerv hinlänglich vor schädlichen Einflüssen geschützt ist. Schliesslich erwähne ich noch folgende instructive Beobachtung. Durch Zufall kam ich in die Gelegenheit, einen Injectionsversuch an einem noch sehr frischen Auge eines Panthers zu machen. (Die Hornhaut dieses Bulbus war noch ganz klar, ihr Epithel noch ganz erhalten und die Spannung des Auges vor der Injection sicherlich noch nicht bedeutend unter die normale gesunken.) Es gelang mir bei diesem Thiere trotz Anwendung eines ausserordentlich hohen Druckes absolut nicht, die Injectionsmasse aus dem Perichorioidalraume längs der Wirbelvenen an die Bulbusoberfläche zu treiben. Der Grund hiefür ist offenbar nur darin zu suchen, dass bei der kolossalen Dicke der Sclera des Panthers die Verwachsung der Wand der Vortexvenen mit der Wand des Scleralcanales genügend fest war, um selbst einem so grossen Druck nicht nachzugeben.

Somit ist der Nachweis geliefert, dass der Perichorioidalraum keine Communicationen mit einem Lymphraume besitzt, also auch kein Lymphraum sein kann. Viel plausibler und ungezwungener ist jedenfalls die Auffassung, dass das ihn erfüllende Maschenwerk und die in demselben befindlichen Spalträume ihre Entstehung nur den durch die Accommodation bedingten Contractionen des Ciliarmuskels verdanken, wofür erstens die sich spät vollziehende Entwicklung dieses Raumes spricht und zweitens der Umstand, dass bei kleinen Augen, wie wir sie bei kleinen Säugern, z. B. Igel und Maulwurf finden, ein solcher Raum überhaupt nicht angetroffen wird und auch nicht nothwendig ist, da die Verschiebungen zwischen Sclera und Chorioidea bei der Kleinheit des Auges, der Kürze der Chorioidea und der geringen Mächtigkeit des Ciliarmuskels stets nur sehr minimale sein können, wenn nicht durch die geringe Brennweite des dioptrischen Apparates und der daraus sich ergebenden unendlich kleinen Unterschiede in der Grösse der Focaldistanzen bei parallel und divergent auf die Hornhaut fallenden Strahlen eine Accommodation gänzlich überflüssig wird und damit auch das Vorhandensein

eines perichorioidalen Raumes unnöthig erscheint. Ja es wäre sogar denkbar, dass gerade diese Thiere vermöge ihrer Lebensweise nur ein Sehvermögen besitzen, das sie zu deutlichem Sehen auf kurze Entfernungen befähigt, und selbst auch von sehr weit gelegenen Gegenständen, auch bei mangelhafter oder gar fehlender Accommodation, genügend scharfe Bilder liefert, so dass solche Thiere als myopische zu bezeichnen wären.

Ergebnisse.

1. Weder das Maschenwerk zwischen Chorioidea und Sclera, noch die Spalträume zwischen letzterer und der Musculatur des Bulbus sind als Lymphräume aufzufassen.

2. Der Tenon'sche Raum existirt als solcher nur zwischen den Sehnen der Augenmuskel und der Sclera, also nur vor dem Äquator; von diesen Stellen an findet man, je weiter man sich dem hinteren Pole des Bulbus nähert, immer dichter werdendes Gewebe, das in die Sclera übergeht, ohne einen Spaltraum mit dieser zu begrenzen und auch gegen das retrobulbäre Fettgewebe nur einen allmäligen, aber continuirlichen Übergang zeigt.

3. Beide Räume stehen zur Grösse des Bulbus in directem Verhältniss, respective zur Grösse der bewegenden und bewegten Theile; demgemäss finden sie sich in kleinen Augen gewisser Säugethiere nur angedeutet oder fehlen ganz.

4. Beide Räume sind demnach sowohl in anatomischer Hinsicht, sowie nach ihrer Entwicklung als Gelenkräume aufzufassen.

5. Zwischen beiden Räumen besteht keine Communication.

6. Ein perivasculärer Raum um die Venae vorticosae ist nicht vorhanden, da jedes solche Blutgefäss nur im ersten Drittel während des Verlaufes durch die Sclera von pigmentirtem Gewebe umgeben ist, in den übrigen zwei Dritteln ist jedoch die Vene, die nur aus einem Endothelrohr besteht, mit der Wand des Scleralcanales im ganzen Umfange innig verwachsen.

7. Der Weg, den die Injectionsmassen aus dem Perichorioidalraum nach aussen an die Bulbusoberfläche nehmen, ist ein künstlich gebahnter. Die Injectionsflüssigkeit dringt aus dem Maschenwerk zwischen Sclera und Chorioidea in das die Vortexvenen trichterförmig umgebende Gewebe, verläuft weiter zwischen Endothel der Vene und der Wand des Scleralcanales, gelangt in

fernerem Verlaufe zwischen die adventitiellen Schichten der Wirbelvene, die erst dort auftreten, wo das Gefäss den Scleralcanal verlassen hat, durchsetzt dieselben und breitet sich in dem den Zwischenraum zwischen Augenmuskeln und Sclera erfüllenden Bindegewebe aus.

8. Die Vortexvenen verlassen hinter dem Äquator den Scleralcanal, gelangen daher in keinen eine Lymphbahn darstellenden Raum, sondern verlaufen in dem episcleralen Gewebe von diesem dicht umschlossen.

9. Nach dem Passiren des Scleralcanales können sich die Injectionsmassen nur nach hinten ausbreiten, da sie an einem Vordringen nach vorne durch das gegen die Corneascleralgrenze immer dichter werdende episclerale Bindegewebe gehindert werden, bewegen sich jedoch auch hier nur in künstlich erzeugten Spalträumen, verhalten sich daher wie Extravasate.

10. Die mit pigmentirtem Bindegewebe erfüllten Räume um die Ciliargefässe und -Nerven sind auch keine Lymphräume, sondern haben nur den Zweck, den Arterien Volumsschwankungen zu gestatten und die Nerven vor Zerrungen, die sie durch die Bewegungen des Bulbus erleiden könnten, zu bewahren.

Erklärung der Abbildungen.

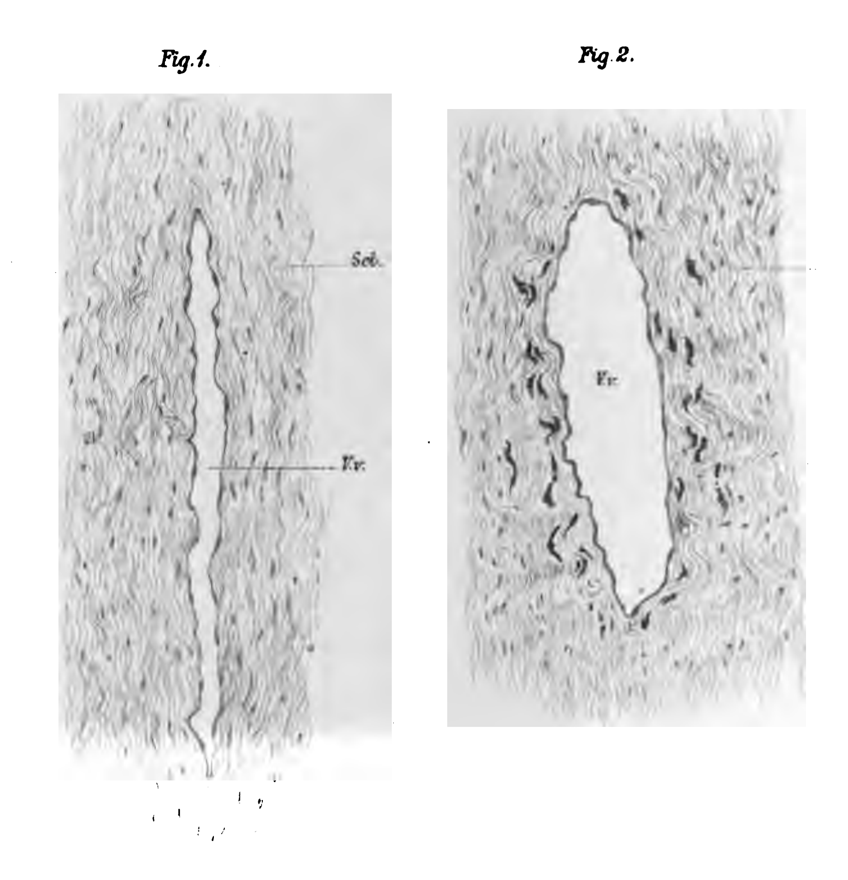
Fig. 1. Äquatorialschnitt durch eine V. vorticosa des Menschen an der Grenze zwischen mittlerem und äusserem Drittel der Scleraldicke.

„ 2. Ein gleicher Schnitt durch eine V. vorticosa des Schweines.

„ 3. Meridionalschnitt durch die V. vorticosa des Schweines. Injectionspräparat. An der hinteren Seite der Vene ist die Injectionsmasse in dem das Gefäss umgebenden suprachorioidalen Gewebe stehen geblieben, an der vorderen (äusseren) Seite verlauft sie zwischen Endothel und den Scleralfasern, die sonst, wie an Fig. 1 und 2 zu sehen ist, innig mit einander verwachsen sind.

„ 4. Äquatorialschnitt durch die V. vorticosa des Schweines. Injectionspräparat. Die Injectionsmasse befindet sich an der äusseren Seite der Vene, zum Theile zwischen Endothel der Vene und Sclera, zum Theile in der Sclera selbst.

„ 5. Äquatorialschnitt durch die V. vorticosa des Schweines. Injectionspräparat. Die Vene besitzt bereits eine Adventitia. Die Injectionsmasse verlauft zwischen den Bündeln derselben.


Fig. 1.
Fig. 2.
Scl.
Vv.
Vv.

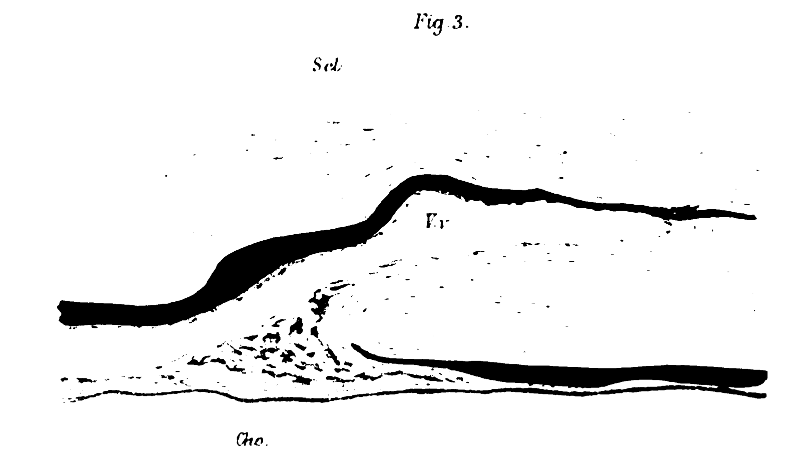
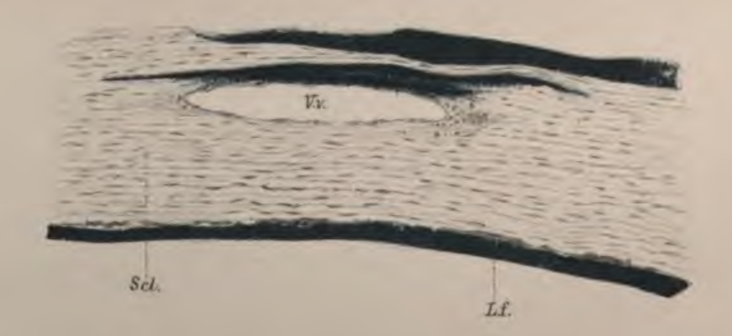

Fig. 3.
Scl.
Vv
Cho.

Fig. 3.

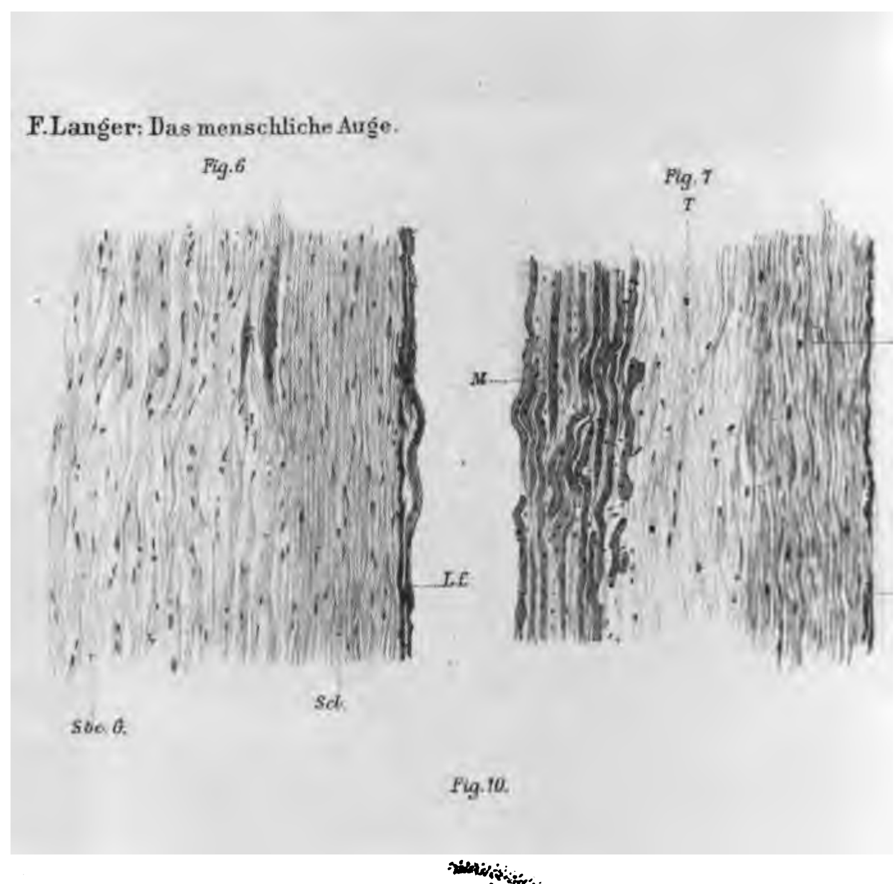


Fig. 4.

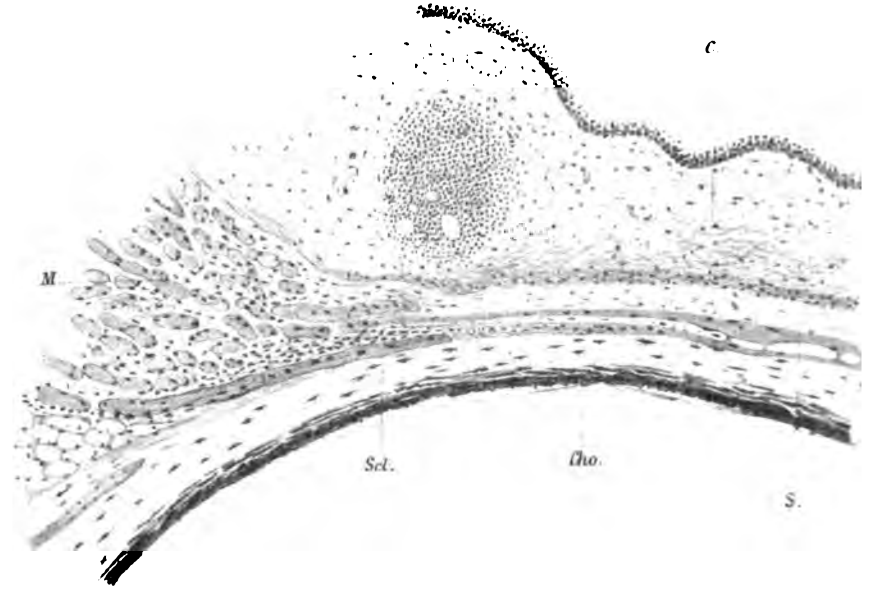


Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien VII. Bez.





F. Langer: Das menschliche Auge.
Fig. 6
Fig. 7
T
M
L.E.
Sbc. G.
Scl.
Fig. 10.



C.
M
Scl.
Cho.
S.

Fig. 8



Fig. 9.

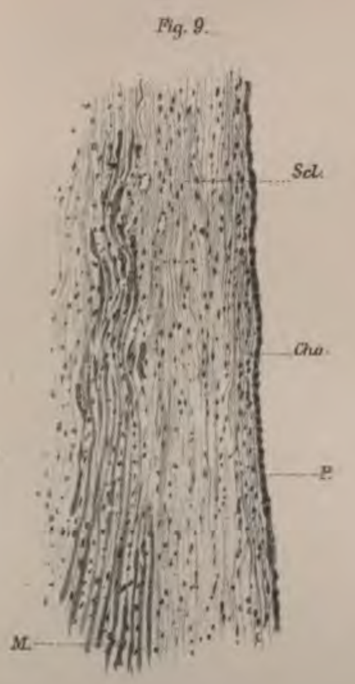


Fig. 11



Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien VII. Bez.



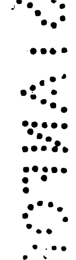


Fig. 6. Äquatorialschnitt durch die Bulbuswand eines Menschen, nahe der Corneascleralgrenze.

„ 7. Schnitt aus derselben Serie wie Fig. 6 zur Darstellung des Gewebes zwischen Sclera und den Augenmuskeln.

„ 8. Schnitt aus derselben Serie, wie die beiden vorhergehenden Figuren zur Darstellung des Verhaltens des episcleralen Gewebes unter den Sehnen der Augenmuskeln.

„ 9. Bulbuswand und Augenmuskeln eines viermonatlichen menschlichen Embryos. Weder zwischen Chorioidea und der Sclera, noch zwischen dieser und den Augenmuskeln findet sich eine Andeutung eines Spaltraumes.

„ 10. Meridionalschnitt durch das Auge eines Igels. Theil des vorderen Abschnittes mit einem Augenmuskel und dessen Sehne.

„ 11. Meridionalschnitt durch das Auge eines Maulwurfes.

Cho. Chorioidea.
V. v. Vena vorticosa.
Adv. Adventitia derselben.
P. Pigmentschichte der Retina.
Scl. Sclera.
L, f. Lamina fusca derselben.
M. Gerader Augenmuskel.
S. Sehne desselben.
T. Gewebe des Tenon'schen Raumes.
C. Conjunctiva.
Sbc. G. Subconjunctivales Gewebe.

Sämmtliche Abbildungen sind mit Hartnack, Ocul. III, Obj. IV, gezeichnet, die Details mit Obj. VII. eingetragen.

XXIII. SITZUNG VOM 13. NOVEMBER 1890.

Der Secretär legt den erschienenen Bericht der prähistorischen Commission der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Bd. I, Nr. 2, vor.

Ferner legt der Secretär im Namen des Verfassers die erste Lieferung des Werkes: „Ausführliches Handbuch der Photographie," von Dr. J. M. Eder, Director der k. k. Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, vor.

Der Secretär bringt weiters ein Dankschreiben des Herrn Dr. Th. Pintner in Wien der Classe zur Kenntniss, für die demselben gewährte Reisesubvention zur Vornahme von morphologischen Untersuchungen an der Cestodenfamilie *Tetrarhynchus* in italienischen Häfen.

Herr Prof. A. Adamkiewicz an der k. k. Universität in Krakau übersendet eine Abhandlung: „Über das Wesen des Hirndrucks und die Principien der Behandlung der sogenannten Hirndrucksymptome" als vorläufigen Schlussartikel seiner beiden in den Schriften der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften erschienenen Abhandlungen über denselben Gegenstand.

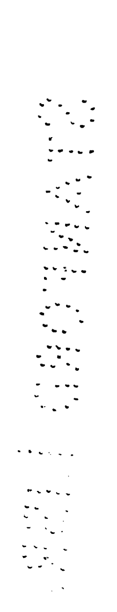
Herr Dr. Eduard Mahler in Wien übersendet eine Notiz, betreffend ein Schreiben von Prof. Brugsch aus Berlin (dat. 8. November 1890).

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben von Dr. Justinian Ritter v. Froschauer in Wien behufs Wahrung der

Priorität vor, mit der Aufschrift: „Über auf chemischem Wege dargestellte krystalloide Substanzen, welche das Individuum für eine Infectionskrankheit immun machen".

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine von Herrn Regierungsrath Prof. Fr. Mertens in Graz ausgeführte Notiz: „Über einen Satz der höheren Algebra".

Herr Dr. Richard Rit. v. Wettstein, Privatdocent an der Wiener Universität, überreicht eine vorläufige Mittheilung, unter dem Titel: „Über die fossile Flora der Höttinger Breccie".



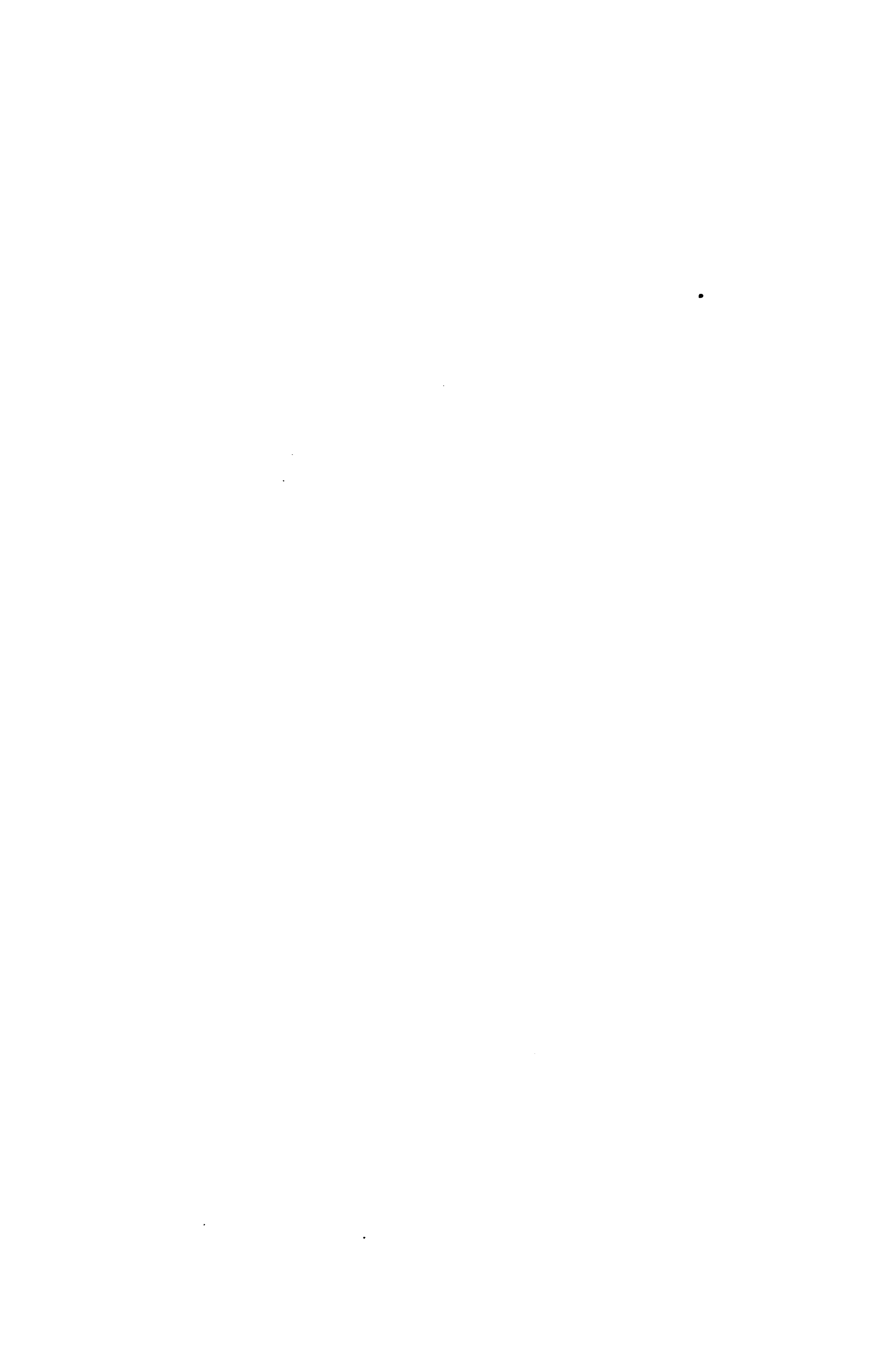


Fig. 6

Fig. 7

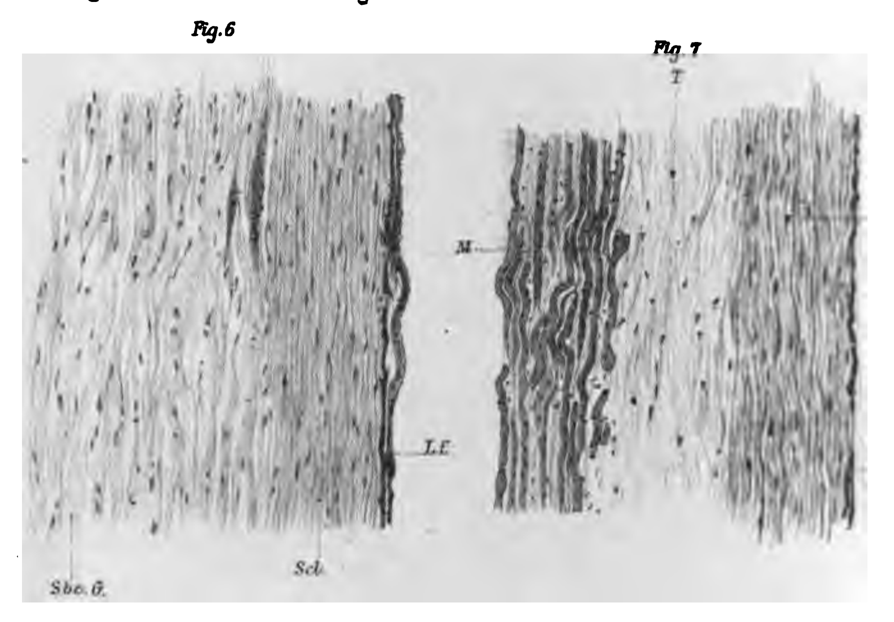


Fig. 10.

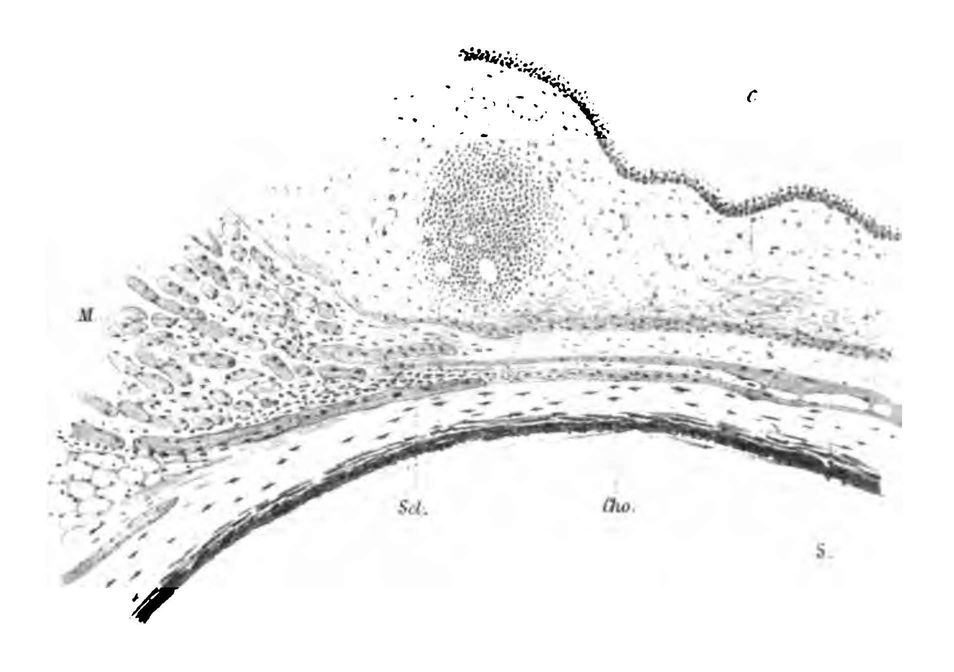


Fig. 8



Fig. 9.

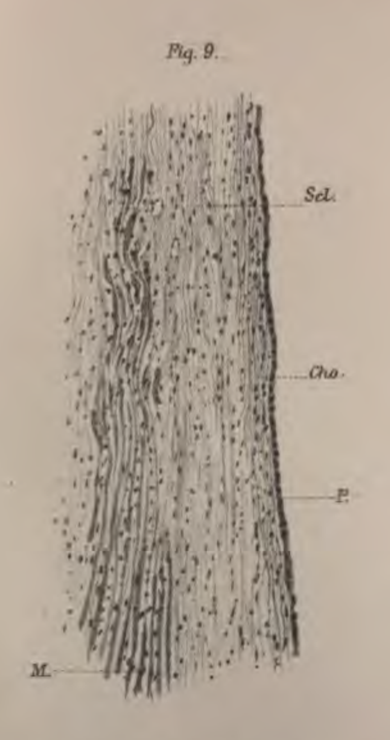


Fig. 11



Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien, VII. Bez.

Fig. 6. Äquatorialschuitt durch die Bulbuswand eines Menschen, nahe der Corneascleralgrenze.

„ 7. Schnitt aus derselben Serie wie Fig. 6 zur Darstellung des Gewebes zwischen Sclera und den Augenmuskeln.

„ 8. Schnitt aus derselben Serie, wie die beiden vorhergehenden Figuren zur Darstellung des Verhaltens des episcleralen Gewebes unter den Sehnen der Augenmuskeln.

„ 9. Bulbuswand und Augenmuskeln eines viermonatlichen menschlichen Embryos. Weder zwischen Chorioidea und der Sclera, noch zwischen dieser und den Augenmuskeln findet sich eine Andeutung eines Spaltraumes.

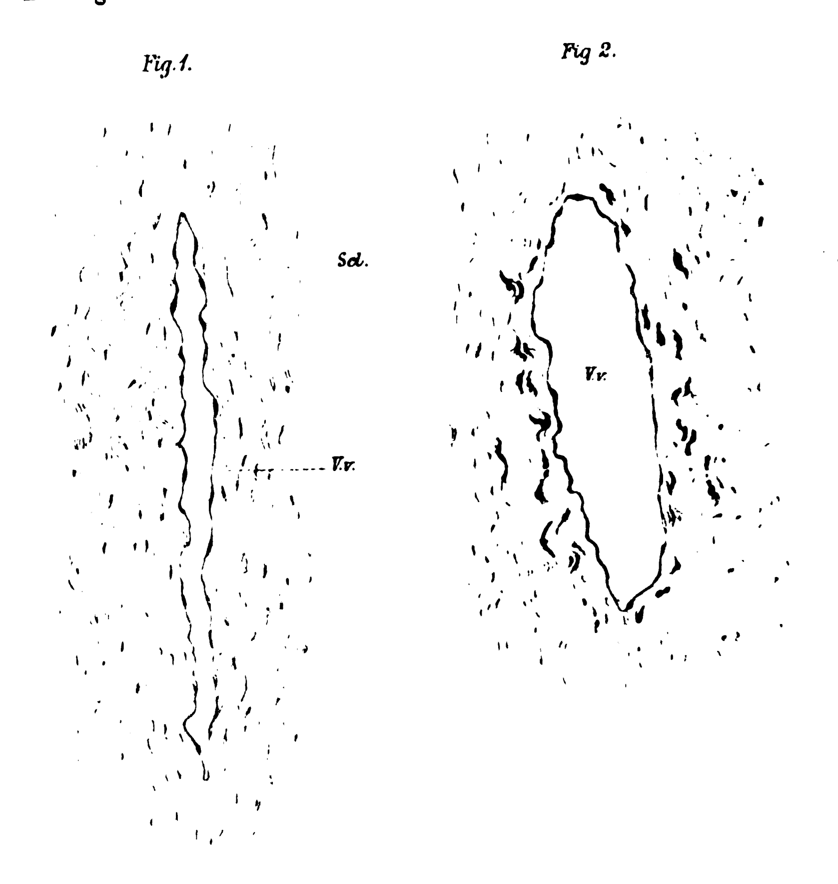
„ 10. Meridionalschnitt durch das Auge eines Igels. Theil des vorderen Abschnittes mit einem Augenmuskel und dessen Sehne.

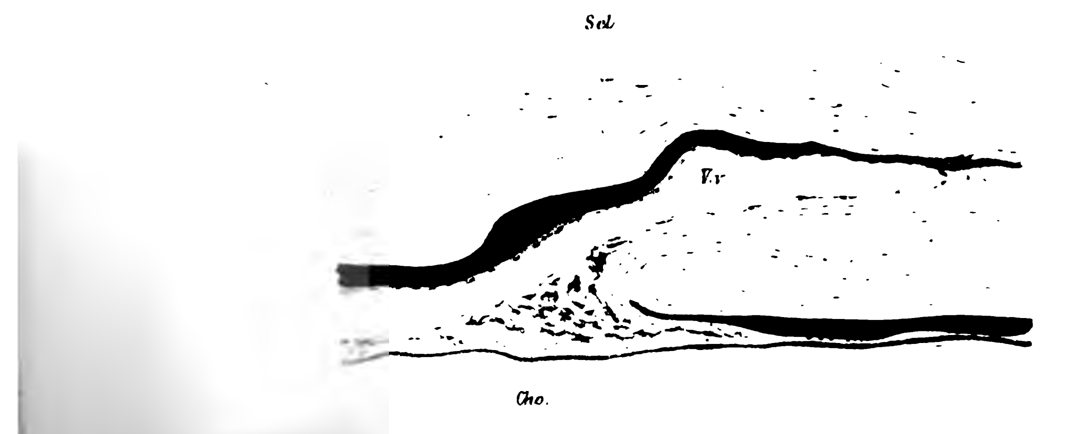
„ 11. Meridionalschnitt durch das Auge eines Maulwurfes.

Cho. Chorioidea.
V. v. Vena vorticosa.
Adv. Adventitia derselben.
P. Pigmentschichte der Retina.
Scl. Sclera.
L, f. Lamina fusca derselben.
M. Gerader Augenmuskel.
S. Sehne desselben.
T. Gewebe des Tenon'schen Raumes.
C. Conjunctiva.
Sbc. G. Subconjunctivales Gewebe.

Sämmtliche Abbildungen sind mit Hartnack, Ocul. III, Obj. IV, gezeichnet, die Details mit Obj. VII. eingetragen.

F. Langer: Das menschliche Auge.

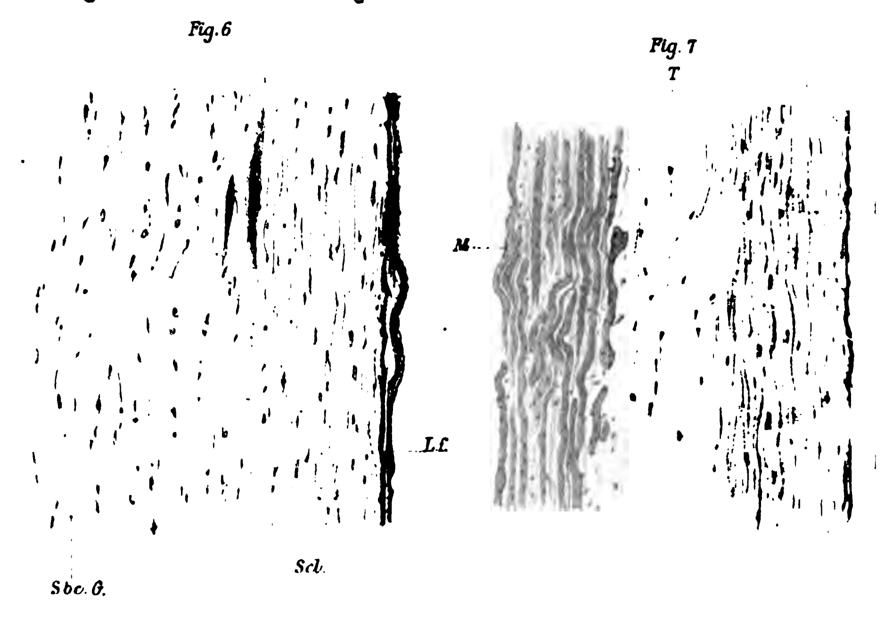




Priorität vor, mit der Aufschrift: „Über auf chemischem Wege dargestellte krystalloide Substanzen, welche das Individuum für eine Infectionskrankheit immun machen".

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine von Herrn Regierungsrath Prof. Fr. Mertens in Graz ausgeführte Notiz: „Über einen Satz der höheren Algebra".

Herr Dr. Richard Rit. v. Wettstein, Privatdocent an der Wiener Universität, überreicht eine vorläufige Mittheilung, unter dem Titel: „Über die fossile Flora der Höttinger Breccie".


Fig. 6
Fig. 7
T
M
L.L
Sbc. G.
Scl.

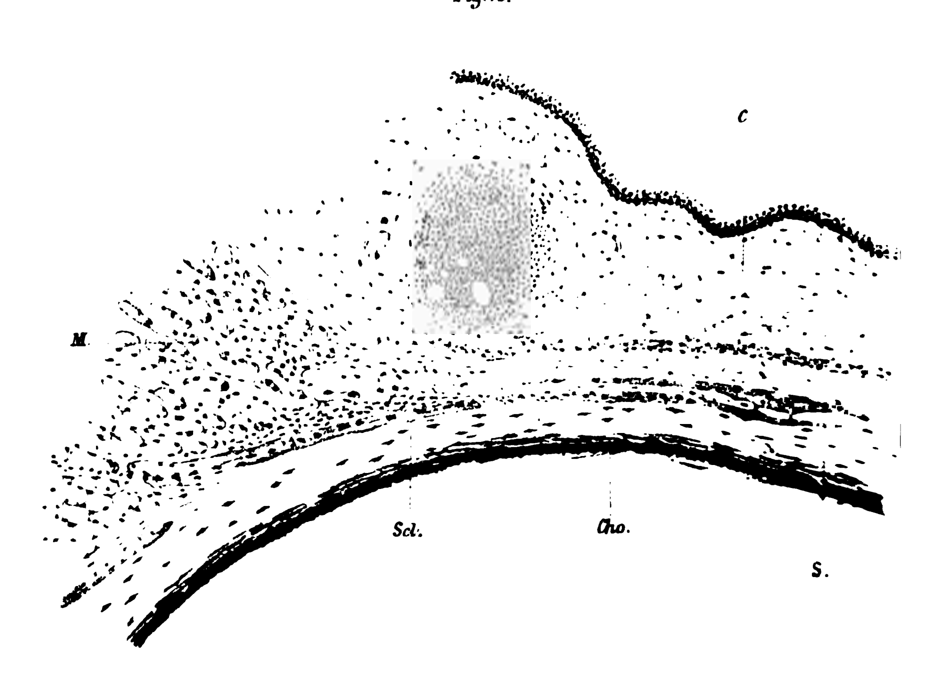

Fig. 10.
C
M.
Scl.
Cho.
S.

Fig. 6. Äquatorialschnitt durch die Bulbuswand eines Menschen, nahe der Corneascleralgrenze.

„ 7. Schnitt aus derselben Serie wie Fig. 6 zur Darstellung des Gewebes zwischen Sclera und den Augenmuskeln.

„ 8. Schnitt aus derselben Serie, wie die beiden vorhergehenden Figuren zur Darstellung des Verhaltens des episcleralen Gewebes unter den Sehnen der Augenmuskeln.

„ 9. Bulbuswand und Augenmuskeln eines viermonatlichen menschlichen Embryos. Weder zwischen Chorioidea und der Sclera, noch zwischen dieser und den Augenmuskeln findet sich eine Andeutung eines Spaltraumes.

„ 10. Meridionalschnitt durch das Auge eines Igels. Theil des vorderen Abschnittes mit einem Augenmuskel und dessen Sehne.

„ 11. Meridionalschnitt durch das Auge eines Maulwurfes.

Cho. Chorioidea.
V. v. Vena vorticosa.
Adv. Adventitia derselben.
P. Pigmentschichte der Retina.
Scl. Sclera.
L, f. Lamina fusca derselben.
M. Gerader Augenmuskel.
S. Sehne desselben.
T. Gewebe des Tenon'schen Raumes.
C. Conjunctiva.
Sbc. G. Subconjunctivales Gewebe.

Sämmtliche Abbildungen sind mit Hartnack, Ocul. III, Obj. IV, gezeichnet, die Details mit Obj. VII. eingetragen.

Fig. 6. Äquatorialschnitt durch die Bulbuswand eines Menschen, nahe der Corneascleralgrenze.
„ 7. Schnitt aus derselben Serie wie Fig. 6 zur Darstellung des Gewebes zwischen Sclera und den Augenmuskeln.
„ 8. Schnitt aus derselben Serie, wie die beiden vorhergehenden Figuren zur Darstellung des Verhaltens des episcleralen Gewebes unter den Sehnen der Augenmuskeln.
„ 9. Bulbuswand und Augenmuskeln eines viermonatlichen menschlichen Embryos Weder zwischen Chorioidea und der Sclera, noch zwischen dieser und den Augenmuskeln findet sich eine Andeutung eines Spaltraumes.
„ 10. Meridionalschnitt durch das Auge eines Igels. Theil des vorderen Abschnittes mit einem Augenmuskel und dessen Sehne.
„ 11. Meridionalschnitt durch das Auge eines Maulwurfes.

Cho. Chorioidea.
V. v. Vena vorticosa.
Adv. Adventitia derselben.
P. Pigmentschichte der Retina.
Scl. Sclera.
L, f. Lamina fusca derselben.
M. Gerader Augenmuskel.
S. Sehne desselben.
T. Gewebe des Tenon'schen Raumes.
C. Conjunctiva.
Sbc. G. Subconjunctivales Gewebe.

Sämmtliche Abbildungen sind mit Hartnack, Ocul. III, Obj. IV, gezeichnet, die Details mit Obj. VII. eingetragen.

XXIII. SITZUNG VOM 13. NOVEMBER 1890.

Der Secretär legt den erschienenen Bericht der prähistorischen Commission der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Bd. I, Nr. 2, vor.

Ferner legt der Secretär im Namen des Verfassers die erste Lieferung des Werkes: „Ausführliches Handbuch der Photographie," von Dr. J. M. Eder, Director der k. k. Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, vor.

Der Secretär bringt weiters ein Dankschreiben des Herrn Dr. Th. Pintner in Wien der Classe zur Kenntniss, für die demselben gewährte Reisesubvention zur Vornahme von morphologischen Untersuchungen an der Cestodenfamilie *Tetrarhynchus* in italienischen Häfen.

Herr Prof. A. Adamkiewicz an der k. k. Universität in Krakau übersendet eine Abhandlung: „Über das Wesen des Hirndrucks und die Principien der Behandlung der sogenannten Hirndrucksymptome" als vorläufigen Schlussartikel seiner beiden in den Schriften der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften erschienenen Abhandlungen über denselben Gegenstand.

Herr Dr. Eduard Mahler in Wien übersendet eine Notiz, betreffend ein Schreiben von Prof. Brugsch aus Berlin (dat. 8. November 1890).

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben von Dr. Justinian Ritter v. Froschauer in Wien behufs Wahrung der

Priorität vor, mit der Aufschrift: „Über auf chemischem Wege dargestellte krystalloide Substanzen, welche das Individuum für eine Infectionskrankheit immun machen“.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine von Herrn Regierungsrath Prof. Fr. Mertens in Graz ausgeführte Notiz: „Über einen Satz der höheren Algebra“.

Herr Dr. Richard Rit. v. Wettstein, Privatdocent an der Wiener Universität, überreicht eine vorläufige Mittheilung, unter dem Titel: „Über die fossile Flora der Höttinger Breccie“.

XXIV. SITZUNG VOM 20. NOVEMBER 1890.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft VI—VII (Juni—Juli) des 99. Bandes, Abtheilung I. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Rollett in Graz übersendet für die Denkschriften eine Abhandlung unter dem Titel: „Untersuchungen über die Contraction und Doppelbrechung der quergestreiften Muskelfasern“.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Rollett in Graz übersendet ferner eine Abhandlung des Assistenten am physiologischen Institute der Grazer Universität Herrn Dr. O. Zoth: „Versuche über die beugende Structur der quergestreiften Muskelfasern“.

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet folgende Notiz: „Weitere Beobachtungen über die Giftigkeit der bösartigen Geschwülste (Krebse).“

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität von den Herren Richard und Robert Knoller in Wien vor, mit der Aufschrift: „Verfahren zur Herstellung von Constructionen aus Cement und Eisen.“

Der Secretär Herr Prof. E. Suess spricht über den Kalkglimmerschiefer der Tauern.

Das w. M. Herr Director E. Weiss berichtet über den ziemlich hellen teleskopischen Kometen, den Dr. Zona in Palermo am 15. d. M. im Sternbilde des Fuhrmannes aufgefunden hat.

Versuche über die beugende Structur der quergestreiften Muskelfasern

von

Dr. Oskar Zoth,

Assistenten am physiologischen Institute in Graz.

(Mit 1 Tafel.)

Bald nachdem Abbe im Jahre 1873 die durch mikroskopische Structuren hervorgebrachten Beugungserscheinungen für seine Theorie der Abbildung feiner Structuren durch das Mikroskop verwerthet hatte, wurde von Ranvier die Beugewirkung einer ganz bestimmten Structur eines besonderen Objectes, nämlich die der quergestreiften Muskelfasern zum Gegenstande von Demonstrationen und Versuchen gemacht, die seither oft angeführt wurden, ohne dass man den Eindruck gewinnen würde, als hätte man sich auch stets klar gemacht, dass die Ranvier'schen Gitterspectren der Muskeln nur ein vereinzelter Fall der von Abbe angezogenen Erscheinungen, nämlich der von einer beugenden mikroskopischen Structur abhängigen Beugungserscheinungen sind.

Ich finde weder in Ranvier's erster Publication,[1] noch in den späteren,[2] in welchen er auf die Gitterspectren der Muskeln zurückkommt, irgend eine Andeutung dieser Thatsache, noch finde ich sie bei anderen Autoren erwähnt, und zwar weder bei solchen, die auf Ranvier's Mittheilungen verwiesen haben, noch anderseits bei solchen, die sich mit der Abbe'-

[1] Comptes-rendus de l'Academie des sciences, 1874; Archives de physiologie, 1874, p. 774.

[2] Leçons d'anatomie générale sur le système musculaire, Paris 1880, p. 130; Traité technique d'histologie, Paris 1875—1878, p. 516.

schen Theorie der secundären Abbildung beschäftigt haben. Freilich könnte man dagegen anführen, dass diese Übereinstimmung als etwas Selbstverständliches gefühlt oder erkannt worden sei, und dass sie darum nicht besonders hervorgehoben wurde; allein dann begreift man nicht, warum Niemand den recht nützlichen Vorschlag gemacht hat, die Beugewirkungen anderer mikroskopischer Structuren nach den einfachen Methoden zur Anschauung zu bringen, welche Ranvier für die Muskeln benützt, anderseits aber die Beugungsspectren der Muskeln zu den Zwecken, welche Ranvier damit verfolgte, nach den Methoden von Abbe zu beobachten, da sich die letzteren, in bestimmter Weise eingerichtet, gerade für diese Zwecke in recht eleganter Weise verwenden lassen.

Ranvier bedient sich zu seinen Versuchen des exquisit parallelfaserigen Musculus sartorius vom Frosche. Zur Beobachtung des Beugungsspectrums am todten Muskel wird dieser lospräparirt und in mittlerer Extension unter 40° getrocknet, hierauf an den beiden flachen Seiten mit dem Scalpell bis zur gewünschten Dünnheit glatt geschabt, in Terpentin- oder Nelkenöl aufgehellt und in Canadabalsam oder Dammarlack eingeschlossen. Die Beobachtung des Spectrums geschieht nun in der Weise, dass der so hergerichtete getrocknete oder, wie ich auch gleich anführe, ein nach verhältnissmässig einfachen Methoden[1] präparirter lebender Muskel ganz nahe vor dem Auge mit seiner Faserrichtung senkrecht zu einem in einem geschwärzten Rohre (Myospectroskop), oder in einem Schirme, oder im Fensterladen befindlichen beleuchteten Spalte, oder endlich einfach gegen den Spalt der nicht völlig geschlossenen Fensterladen gehalten und durch das Präparat aus einiger Entfernung gegen den leuchtenden Spalt hindurchgeblickt wird. Zu beiden Seiten dieses Spaltes treten dann, wie bei Anwendung irgendeines anderen beugenden Gitters, eines Mikrometers oder dergl., die abgebeugten Spectren in abnehmender Intensität und Schärfe und in bestimmten Abständen und Breiten auf. Am lebenden Sartorius beobachtete Ranvier die Spectren sowohl am ungedehnten, als am gedehnten, am uncontrahirten, wie am contrahirten Muskel.

---

[1] L. c.

Alle diese Versuche lassen sich nun, keineswegs in einfacherer, aber für manche, besonders messende Zwecke in vortheilhafterer, jedenfalls in glänzenderer Weise anstellen, wenn man die Methode Abbe's, die Beugungsspectren mikroskopischer Objecte im Mikroskope zu beobachten, in Anwendung bringt. Ich habe zu diesem Behufe die folgende Anordnung gewählt: Als Lichtquelle diente mir anfangs ein in dem geschwärzten Blechcylinder eines Argand- oder Gasglühlichtbrenners angebrachter verticaler Spalt von 10 *mm* Länge und 1 *mm* Breite. An Stelle dieses kann, was freilich mehr Vorbereitungen bedarf und von nicht zu beherrschenden Umständen abhängig macht, ein durch einen Heliostaten mit Sonnenlicht beleuchteter Spalt Verwendung finden. Anstatt des Spaltes mit der ausser dessen Ebene befindlichen Lichtquelle verwendete ich später als linienförmigen Beleuchtungskörper einen durch die Flamme des Bunsenbrenners ins Glühen gebrachten gespannten feinen Platindraht, und endlich kam ich dazu, als intensivste und brillanteste Lichtquelle einen durch ein minimales Platingewichtchen gespannten Aschenfaden aus dem Gewebe des Glühkörpers einer Auer'schen Gasglühlampe zu versuchen. Besonders diese letztere Methode möchte ich überall empfehlen, wo für irgendwelche Versuche eine linienförmige Lichtquelle von verhältnissmässig grosser Intensität und scharfer Begrenzung wünschenswerth erscheint. Die Methode hat nur den einen Nachtheil, dass der frei hängende Aschenfaden schon bei mässig starken Erschütterungen, oft auch schon beim Verbrennen des Fadens, wenn die Schlingen zu fest gezogen sind, in Folge der starken dabei stattfindenden Schrumpfung zerreisst. Hinter dem Bunsenbrenner wird ein geschwärzter Hintergrund, vor dem Brenner ein geschwärztes Diaphragma mit rechteckigem Ausschnitte angebracht, welches gestattet, die Länge des zur Verwendung kommenden Stückes der Lichtlinie zu bemessen und zugleich weiter seitlich einfallendes Licht abblendet.

Das Licht, welches von dem linienförmigen Beleuchtungskörper ausgeht, soll durch den Beleuchtungsspiegel eines mit Abbe'schem Condensor versehenen Mikroskopes in die Axe dieses reflectirt werden, so dass über den Linsen des Condensors ein reelles Bild der Lichtlinie entworfen wird, welches in be-

stimmter Entfernung über oder unter dem in der Einstellebene des Mikroskopes befindlichen Objecte liegt, oder aber auch mit dieser Einstellebene selbst zusammenfallen könnte. Die gewöhnlichen Spiegel des Beleuchtungsapparates konnte ich für meine Zwecke nicht verwenden, denn in Folge der Reflexionen an der belegten und an der vorderen Spiegelfläche erhielt ich nicht ein einziges, sondern gewöhnlich drei Bilder des Spaltes, die sich nur nahezu bei einer ganz besonderen Spiegelstellung vereinigen liessen, daher die Beobachtung störten, zum mindesten aber sehr unbequem machten. Ich machte mich von diesem Fehler, der mir sonst am Mikroskope noch nicht störend vorgekommen war, der sich aber vielleicht auch bei anderen Untersuchungen als beachtenswerth erweisen könnte, frei, indem ich mittelst eines federnden Reifens über dem Glasspiegel des Mikroskopes einen planen polirten Stahlspiegel aufsteckte. Bei der gewöhnlich eingehaltenen Entfernung von 30—40 *cm* zwischen Spalt und Spiegel entwirft der Condensor (Zeiss, 1·2 Ap.) in seiner gewöhnlichen Stellung (ganz oben) ein Bild des Spaltes über dem Objecte, in unserem Falle zum Beispiele über dem in Harz eingeschlossenen Sartorius. Durch Entfernung der Lichtquelle vom Mikroskope kann die Feinheit des Bildes der linienförmigen Lichtquelle — allerdings auf Kosten der Lichtstärke — beliebig modificirt werden, doch genügte für meine Versuche immer das in der angegebenen Weise erhaltene Bild. Wir stellen nun mit schwacher Vergrösserung, etwa Zeiss *A*, Oc. 2, zunächst auf die Ebene des Objectes ein und heben dann den Tubus langsam, bis das Bild des Spaltes deutlich wird; gleichzeitig treten dann zu beiden Seiten dieses directen Spaltbildes in abnehmender Intensität die abgebeugten Spectren des verwendeten Lichtes auf.

Durch Heben und Senken des Condensors ist uns ein Mittel an die Hand gegeben, das Beugungsbild irgend einer zu untersuchenden Structur auf ein kleineres oder grösseres Feld zu projiciren und die Distanzen der Spectren auf eine uns — etwa zu Messungen — eben passende Grösse zu reduciren. Senken wir von der angenommenen Anfangsstellung des Abbe — ganz oben — langsam die bildentwerfende Linse des Beleuchtungsapparates und gehen mit dem Tubus nach, so dass das ungebeugte Spaltbild stets scharf eingestellt bleibt, so bemerken wir, wie

die immer schmäler werdenden Beugungsspectren näher und näher aneinander und an das ungebeugte Spaltbild rücken, bis endlich das Bild des Spaltes genau in die Ebene des Objectes fällt: wir nehmen kein Beugungsspectrum mehr wahr. Beim weiteren Senken von Tubus und Condensor treten die Spectren, erst schmal und dicht an einander, dann immer breiter und in immer grösseren Distanzen von einander wieder auf. Es lassen sich auf diese Art, bei entsprechender Anwendung eines kreisrunden Loches oder eines weissglühenden Platinknöpfchens anstatt des Spaltes im undurchsichtigen Lampencylinder alle Versuche zur Theorie der secundären Abbildung sowohl mit der Abbe'schen Diffractionsplatte, als mit den verschiedenen in Gebrauch stehenden Probeobjecten eleganter ausführen, als mit den üblichen Blenden oder mit Verwendung des von einer entfernten Lichtquelle durch einen Glasspiegel reflectirten Lichtes, und zwar selbstverständlich nicht allein in der von mir für meine bestimmten Zwecke angewandten Beobachtungsweise der Beugungserscheinungen eines Objectes in der Blendungsebene des Oculars, sondern auch nach allen drei von Abbe angegebenen Methoden ohne Veränderung der Tubusstellung: in der Austrittspupille des Objectivs mit und ohne Hilfsmikroskop und in der Austrittspupille des ganzen Mikroskopes.

Die diffuse Beleuchtung des Sehfeldes ist für gewöhnlich wohl gerade noch stark genug, um eine Messung der Abstände der einzelnen Spectren mit einem eingelegten Ocularmikrometer vorzunehmen. Recht gut und leichter kann man die Messungen anstellen, wenn man eine etwas seitlich stehende Gaslampe, indem man deren Hahn einmal mehr, einmal weniger aufdreht, zur zeitweisen stärkeren Beleuchtung des Sehfeldes und damit der Mikrometerscala mitbenützt. Nachdem auch bei Verwendung von Sonnenlicht die Fraunhofer'schen Linien kaum wahrzunehmen sind, lässt sich eine vollkommen genaue Messung der Abstände der einzelnen Spectren, etwa gemessen von einer bestimmten Linie des ersten abgebeugten zu derselben des zweiten Spectrums und so fort nicht ausführen; es genügte jedoch für alle meine Zwecke die Messung der Entfernung von der Mitte des ungebeugten Spaltbildes bis zur Mitte des Gelb im ersten Spectrum und so fort. Die Zulässigkeit dieser Methode ergaben Control-

messungen, die ich mit homogenem Lichte anstellte, indem ich einen Bunsenbrenner als Lichtquelle benützte, dessen zuströmendes Leuchtgas durch eine mit Kochsalzlösung beschickte Wasserstoffentwicklungsflasche strich. Das so erhaltene homogene gelbe Licht war aber immer noch so wenig intensiv, dass ich bei der gefundenen Übereinstimmung der Ablesungen für die weiteren Messungen wieder der ersten, anscheinend weniger genauen Methode den Vorzug gab. Eine besondere Berücksichtigung der Breite der Einzelnspectren glaubte ich bei der Unzuverlässlichkeit der Grenzbestimmung am rothen und violetten Ende der abgebeugten Spectren für auch nur annähernd genaue messende Versuche gleich von vorneherein vermeiden zu sollen.

Solche Messungen, wie ich sie ausführte, haben ersichtlich keinen absoluten, sondern nur einen relativen Werth: sie ergeben nur unter sich vergleichbare Zahlen, sie gelten nur für einen bestimmten Abstand der Lichtquelle, eine bestimmte Stellung des Condensors, eine bestimmte Linsencombination und Tubuslänge. Solche Messungen unterscheiden sich weiter wesentlich von den Messungen der Physiker an Beugungsspectren dadurch, dass lineare Abstände, nicht Winkelabstände, gemessen worden sind. Es ist aber die Bestimmung dieses linearen Abstandes der Einzelnspectren insoferne von ausschlaggebender Bedeutung für uns, als eine einfache Relation zwischen diesem Abstande und der Feinheit der beugenden Structur besteht. Es steht nämlich der lineare Abstand der Einzelnspectren in umgekehrtem Verhältnisse zu dem linearen Abstande der beugenden Elemente einer Structur.[1]

Ranvier hat vermittelst seiner verhältnissmässig sehr einfachen Methode schon im Allgemeinen festgestellt, dass die Muskeln verschiedener Thiere, unter den nämlichen Bedingungen untersucht, keine „identischen Spectren“ geben, sondern dass in Übereinstimmung mit der directen mikroskopischen Beobachtung der Querstreifung sich eine verschiedene Breite der Beugungsspectren, z. B. bei Frosch- und weissen Kaninchenmuskeln im Verhältnisse von 9: 7 ergibt.[2] Ich habe mich nun zunächst damit beschäftigt, an Präparaten, welche nach Ranvier hergestellt

[1] Vergl. Dippel, Mikroskop, I. Theil, 2. Aufl. 1882, S. 127.

[2] Traité technique, p. 519.



waren, also z.B. vom Musc. sartorius des Frosches durch Trocknen, Hobeln und Harzeinschluss, mittelst des Ocularmikrometers Messungen der Abstände der einzelnen Beugungsspectren nach der oben angeführten Methode vorzunehmen und die so erhaltenen Zahlen mit solchen zu vergleichen, die auf die gleiche Weise von Käfermuskeln erhalten wurden. Die Anordnung war: Zeiss, Objectiv *A*, Ocular Camp. III mit Mikrometer 5 *mm* in 50 Theile, Tubus 155 *mm* Condensor 1·2 Ap. ganz hinaufgerückt, Abstand der Lichtquelle von der Mitte des Spiegels 35 *cm*. Es wurden nun auf gleich dicken Objectträgern nach Ranvier aufpräparirte annähernd gleich dicke Muskellamellen unter das Objectiv gebracht, welches auf die Bildebene des vom Condensor entworfenen Bildes der leuchtenden Linie (des Spaltes) eingestellt wurde und hierauf in der früher angegebenen Weise die Abstände des Gelb im ersten Spectrum von der Mitte des ungebeugten Spaltbildes, allenfalls zur Controle auch noch der (gleiche) Abstand eines zweiten und dritten Spectrums gemessen. Es ergaben sich dabei an verschiedenen Präparaten einer und derselben Muskelart geringe Abweichungen, ja selbst an verschiedenen Stellen eines und desselben Präparates. Jedoch waren diese immerhin unbedeutend gegen die Differenzen, die sich beim Vergleiche der drei zu diesen Präparationen von mir in Verwendung gezogenen Muskelarten zeigten. Die erhaltenen Zahlen für den Abstand je zweier abgebeugter Spectren unter den angeführten Bedingungen waren in Theilstrichen des Ocularmikrometers: Für den Froschmuskel 27—32, für den Dyticusmuskel 20—24, für den Hydrophilusmuskel 13·5—16·5. Aus diesen Zahlen würde sich ergeben: Die beugende Structur der aus dem Froschmuskel hergestellten Präparate entspricht einem feineren Gitter als die beugende Structur der aus dem Dyticusmuskel hergestellten, diese wieder einem feineren Gitter, als welchem die aus Hydrophilusmuskel erzeugten Lamellen entsprechen.

Sind wir aber ohne Weiteres berechtigt, aus diesen Beobachtungen und Ergebnissen unmittelbar Schlüsse auf die beugende Structur der Muskelfasern zu machen, oder gar aus Vergleichungen der von diesen Lamellenpräparaten für die Spectrenabstände erhaltenen Zahlen mit den Abständen der Spectren, die von Gittern auf Glas von verschiedener Theilung entworfen

werden, Schlüsse auf die Feinheit der beugenden Structur der Faser — und nur dieses wäre von theoretischem Werthe — zu machen? Ich glaube nicht. Denn es ist von vorneherein nicht ausgeschlossen, dass das Übereinanderliegen von mehreren Lagen Muskelfasern, welches auch in der dünnsten nach Ranvier erhaltenen Lamelle noch stattfindet, von Einfluss auf die Gesammtwirkung des Gitters ist, in der Weise, dass die Feinheit des beugenden Gitters erhöht wird. Es ist daher, ganz abgesehen von anderen möglichen Einwürfen, von Vortheil, wenn man schon einmal auf diesem Wege die Feinheit der beugenden Structur der quergestreiften Muskelfaser zu untersuchen beabsichtigt, die Beugewirkung der Querstreifen der einzelnen Faser in Betracht ziehen zu können, was nach Ranvier's Methoden nicht möglich wäre. Hingegen lassen sich in der von mir angegebenen Weise ganz so, wie von geschabten Lamellen auch Beugungsspectren von einzelnen Muskelfasern erhalten und Messungen an denselben vornehmen. Nur ist es für die Deutlichkeit der Spectren vortheilhaft, nicht Harz-, sondern Glycerinpräparate zu verwenden, in welchen die Unterschiede der Brechungsindices der einzelnen Schichten in der Faser bedeutend grössere sind.

Die von mir zum Zwecke solcher Untersuchungen hergestellten Zupfpräparate rührten von Muskeln her, die sämmtlich bereits durch längere Zeit in $93^0/_0$igem Alkohol gelegen hatten. Dieselben wurden in einem Gemische von gleichen Theilen Glycerin und Wasser zur Untersuchung gebracht. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den früheren Messungen. Als Lichtquelle diente wieder ein im Bunsenbrenner glühender Zirkon-Glühlichtfaden vor einem berussten Schirme; knapp vor dem Faden war eine rechteckige Blendung von 4 *mm* lichter Höhe und 1 *cm* Breite angebracht, um die Länge der leuchtenden Linie auf das für die Beobachtung geeignete Maass zu beschränken. Der Abstand der Lichtquelle vom Spiegel des Beleuchtungsapparates betrug 40 *cm*, Tubuslänge 160 *mm*, Objectiv *A* (Zeiss), Ocular III mit Mikrometer 5 *mm* in 50. Der Abbe'sche Condensor wurde so weit gesenkt, dass das von demselben entworfene Bild der Lichtquelle unter die Objectebene projicirt wurde. Nachdem bei der grösseren in Verwendung gezogenen Zahl von Prä-

paraten nicht durchgehends gleich dicke Objectträger zur Verfügung standen, auch die behufs Vergleichung verwendeten Gitter auf Glas wieder eine wesentlich andere Dicke besessen haben als die Mehrzahl der verwendeten Objectträger, musste dafür gesorgt werden, dass für jedes Präparat von neuem das Lichtbild des Abbe gleich weit unter der betreffenden Objectebene eingestellt wurde, so dass die Entfernung zwischen leuchtender Linie — und das ist jetzt eben dieses vom Beleuchtungsapparate entworfene reelle Bild — und Gitter (der Muskelfaser) bei allen Messungen die gleiche blieb. Es ist dies deswegen nothwendig, weil der Abstand der entworfenen Beugungsspectren von einander dieser Entfernung proportional ist. Um diesen stets gleichen Abstand herzustellen, wurde in folgender Weise vorgegangen: Zunächst wurde, was ja ohnehin nöthig ist, um eine passende Stelle im Präparate zu finden, das Object eingestellt hierauf der Tubus mittelst der getheilten Mikrometerschraube jedesmal um das gleiche Stück (102 Theilstriche, = 0·48 *mm*) gesenkt und nun der Abbe'sche Beleuchtungsapparat gehoben oder gesenkt, bis das Bild der Lichtlinie scharf war. Mit diesem Bilde traten dann gleichzeitig, wenn eine Muskelfaser richtig orientirt eingestellt worden war, zu beiden Seiten desselben die abgebeugten Spectren auf, deren Abstände nun mit Hilfe des eingelegten Ocularmikrometers und etwa eines wieder zur Beleuchtung dieses verwendeten seitlich stehenden Argandbrenners in der früher angegebenen Weise gemessen werden. In der folgenden Tabelle sind die Resultate einiger Messungen, welche auf diese Weise an verschiedenen Muskelfasern vorgenommen worden sind, in Theilstrichen des Ocularmikrometers angegeben.

Gruppe	Nr.	Object	Messungen	Grenzen	Mittel
I.	1	1 *mm* in 100 Theile....	—	—	2
Gitter auf Glas.	2	1 *mm* in 500 Theile ...	—	—	10
	3	1 *mm* in 1000 Theile...	—	—	20

Gruppe	Nr.	Object	Messungen	Grenzen	Mittel
II. Ältere Alkoholmuskel; Zupfpräparate in gleichen Theilen Glycerin und Wasser	4	Hylobius abietis	4	2	2
	5	Hydrophilus piceus ...	4	2·5—3·5	2·9
	6	Scarabaeus laticollis ..	4	3	3
	7	Vespa crabro.........	4	3·5—5	4·2
	8	Melolontha vulgaris...	4	4·5—6	5
	9	Dyticus marginalis....	4	6—8	7
	10	Rana escul., gespannt .	8	6—8	7·1
	11	Felis domestica.......	4	10—12	11·1
	12	Rana esculenta	4	11·2—12	11·9

Das Interessante und scheinbar Ausschlaggebende für manche theoretischen Fragen und Bedenken wäre nun, aus diesen hier gefundenen Zahlen für die Abstände der einzelnen abgebeugten Spectren von einander die Feinheit des Gitters zu bestimmen, welches diese jeweilige Anordnung der Spectren bedingt hat, und die Distanz derjenigen Querstreifen der Muskelfasern zu ermitteln, welche für die Erzeugung der Spectren von Wirksamkeit waren. Die Lösung des ersten Theiles dieser Aufgabe unterläge keinen Schwierigkeiten, insoweit man derselben keine weitere Bedeutung zumessen würde als die, den Streifenabstand eines Gitters mit gleichen, parallelen und äquidistanten Spaltöffnungen bestimmt zu haben, dessen beugende Wirkung, was den Abstand der Einzelnspectren von einander betrifft, derjenigen einer bestimmten quergestreiften Muskelfaser entspricht. Eine solche Bestimmung gründet sich einerseits auf die oben[1] erwähnte umgekehrte Proportion, welche zwischen linearem Streifenabstande und linearem Abstande der sichtbaren Beugungsspectren besteht, anderseits auf die Vergleichung der von den Muskelfasern mit den von den Glasgittern (siehe die Tabelle) erhaltenen Zahlen. Auf diese Weise ergibt sich ein mittlerer Streifenabstand

[1] S. 6.

entsprechend dem ungespannten Froschmuskel von $\mu\, 2 . \frac{10}{11 \cdot 9} =$ $1 \cdot 68\, \mu$, dem gespannten Froschmuskel von $\mu\, 2 . \frac{10}{7 \cdot 1} = 2 \cdot 82\, \mu$, dem Hydrophilusmuskel von 7 μ, dem Scarabaeusmuskel von $6^2/_3\, \mu$, dem Hylobiusmuskel 10 μ. Engelmann[1] gibt als Maximalwerth der Höhe der „Muskelfächer" bei ruhenden Wirbelthiermuskeln 4 μ, sonst „sehr häufig weniger als 3 μ, die Höhe jeder der beiden Schichten" — der anisotropen und der isotropen Schichte — „also bestenfalls etwa 2 μ" an. Mit diesen Zahlen stimmen also die aus der Beugungserscheinung der Froschmuskelfaser abgeleiteten gut überein. Die Froschmuskelfaser und die Wirbelthiermuskelfasern im Allgemeinen, bei welchen die Streifen[2] *Z* nicht oder nur sehr schwierig zu sehen sind, als Beugungsgitter aufgefasst, repräsentiren uns ein solches von den früher geforderten Eigenschaften, nämlich mit gleichen, parallelen und äquidistanten Spaltöffnungen, und wir könnten daher für diese ohne Weiteres aus der Beugungserscheinung den Abstand der Streifen *Q* ableiten.

Nicht dasselbe gilt aber für reicher gestreifte Muskelfasern, in denen neben den Streifen *Q*, von diesen durch isotrope Schichten getrennt, die stärker als *Q* lichtbrechenden schmäleren Streifen *Z*, eventuell *N* wahrnehmbar sind. Für die angeführten Insectenmuskelfasern, an denen die Ausmessung der Beugungserscheinungen vorgenommen worden war, erhielt ich bei der unmittelbaren Bestimmung der Streifenabstände mit Hilfe des Ocularmikrometers (Zeiss, Imm. $^1/_{18}$, 1 Theilstrich $= 1 \cdot 08\, \mu$) in Mikren für

	H	*ha*	*hi*	Sichtbare anisotrope Streifen
Hydrophilus	7·5	3·8	3·5	*Q, Z*
Scarabaeus	7	3·25	3·75	*Q, Z*
Hylobius	13·5	6·5	7	*Q, N, Z*

Der Zwischenraum *N—Z* ergab 1 μ als Mittelwerth.

---

[1] Mikrometrische Untersuchungen an contrahirten Muskelfasern. Pflüger's Archiv, Bd. 23, S. 573.

[2] Ich bediene mich der bekannten Buchstabenbezeichnung Rollett's.

H, *ha* und *hi* entsprechen im Sinne der ihnen von Engelmann[1] bei seinen Messungen gegebenen Bedeutung der Höhe der Muskelfächer (*Z*—*Z*), der Höhe seiner anisotropen (*Q*) und der Höhe seiner isotropen Schicht *I*+*N*+*E*+*Z*+*E*+*N*+*I* oder *I*+*Z*+*I*. Vergleichen wir diese Zahlen mit denen, welche sich aus der Ausmessung der Beugungserscheinungen für den Streifenabstand eines Gitters mit gleichen, parallelen und äquidistanten Spaltöffnungen ergeben, dessen beugende Wirkung, was den Abstand der Einzelnspectren von einander betrifft, mit derjenigen einer bestimmten quergestreiften Muskelfaser (siehe oben) übereinstimmen würde. Für die Muskelfasern von Hydrophilus ergäbe sich nach unseren obigen Bestimmungen ein Gitter von 7 μ Streifenabstand, für Scarabaeus von $6^2/_3$ μ, für Hylobius von 10 μ Streifenabstand. Es fällt sofort in die Augen, dass diese Gitter einen viel grösseren mittleren Streifenabstand hätten, also viel gröbere Gitter wären, als es der reichen Querstreifung der verwendeten Muskelfasern entsprechen würde. Man findet vielmehr eine sehr nahe Übereinstimmung zwischen dem Streifenabstande der aus den Beugungserscheinungen erschlossenen Gitter und den mikrometrisch bestimmten Werthen *H*, d. i. dem Abstande der *Z*, oder demselben der *Q* von einander, so dass also die gesammte Beugungserscheinung einer quergestreiften Muskelfaser mit differenzirtem *Z* und eventuell (Hylobius) *N* überaus ähnlich wäre der einer Faser, in welcher nur die *Q* oder nur die *Z* in ihren übrigens gleich gebliebenen Abständen von einander vorhanden wären. Man beobachtet also kein Auseinanderrücken der Fraunhofer'schen Intensitätsmaxima, wie es einem mit der reicheren Querstreifung in Bezug auf die Streifenzahl übereinstimmenden feineren Gitter mit äquidistanten Streifen entsprechen würde, sondern es sieht so aus, als ob die einen der Querstreifen, entweder die Z (und *N*) oder die *Q* ohne Einfluss auf die Beugungserscheinung blieben.

Wenn man aber aus diesen Erscheinungen schliessen wollte, dass bei der quergestreiften Muskelfaser die einen Streifen, sagen

---

[1] L. c. und „Über Bau, Contraction und Innervation der quergestreiften Muskelfasern". Aus den Verhandlungen des Kopenhagener Congresses, Separatabdruck S. 10.

wir etwa *Z* und *N*, wirklich ohne Einfluss auf die Gesammtbeugewirkung seien, und wenn man daraus Folgerungen für deren mikroskopische Abbildung oder Nichtabbildung im Sinne der Theorie der secundären Abbildung ableiten wollte, würde man doch einen grossen Fehler begehen. Wir haben es nämlich bei den Insectenmuskelfasern mit der reicheren Querstreifung eben nicht mehr mit gewöhnlichen Beugungsgittern gleich weiter äquidistanter Öffnungen, sondern mit mehr minder complicirten beugenden Structuren zu thun, und dass auf die Beugungserscheinungen solcher nicht die Sätze über die Beugewirkung der gewöhnlichen Gitter angewendet werden können und die beobachteten Erscheinungen besondere Abweichungen zeigen müssen, versteht sich von selbst und lässt sich schon durch wenige einfache Versuche demonstriren.

Herr Dr. Steeg in Homburg hat mir ein Gitter angefertigt, welches gestattet, die Abstände der dunklen Streifen während der Beobachtung zu variiren. Dieses Gitter besteht aus zwei Spiegelglasplatten, deren jede eine feine Theilung in 0·1 *mm* trägt. Die beiden Platten sind mit den getheilten Flächen aneinandergelegt und ist die obere Platte in einem Reifen drehbar angebracht, so dass man sich mittelst eines angelegten Schlüssels leicht selbst die nothwendige Parallelstellung der beiden Theilungen herstellen kann. Die obere Platte lässt sich an der unteren mittelst einer getheilten Mikrometerschraube fein verschieben. 26 Theilstriche an der Trommel derselben entsprechen einer Verschiebung der Glasplatte um 0·5 *mm*, also um einen halben Theilstrich des Gitters. Man kann somit leicht eine grössere Zahl von Zwischenstellungen von der vollen Deckung der über einander befindlichen Gitter bis zur Hälftung der Theile des einen durch das andere und wieder zur nächsten Deckung herstellen. Die Beobachtung der dabei auftretenden Beugungserscheinungen wurde mittelst des Mikroskops und der von mir zur Beobachtung der Muskelspectren verwendeten oben angegebenen Methode unter Anwendung eines Objectivs von grösserer Brennweite (Zeiss, *A*) ausgeführt, welches gestattete, die beiden knapp über einander liegenden Gitter gleichzeitig nahezu vollkommen scharf zu sehen. Die verschiedenen Gitterstellungen entsprechenden Beugungserscheinungen sind schematisch in Fig. 1 der Tafel dargestellt.

Die schwarz ausgezeichneten Oblonge bedeuten helle, die schraffirten Oblonge in ihrer Intensität abgeschwächte Spectren. Näher in die Discussion dieser Erscheinungen ohne Zuhilfenahme der Rechnung einzugehen, ist werthlos und an dieser Stelle überhaupt überflüssig. Es genügt mir, durch diesen Versuch darauf hingewiesen zu haben, dass einerseits schon verhältnissmässig geringe Änderungen in der Structur des beugenden Gitters. z. B. in unserem Falle das Breiter- und Schmälerwerden der Spalten bei gleichbleibender Breite der dunklen Streifen (vergl. Reihe 3 bis 12 der Figur), ganz wesentliche Veränderungen in der Reihe der Beugungserscheinungen hervorbringen, dass aber anderseits wesentliche Veränderungen ohne deutlich merkbaren Einfluss auf jene zu sein scheinen, wie zum Beispiel das Auftreten dunkler Streifen, die durch schmale Spalten von den ursprünglichen dunklen Streifen des Gitters getrennt neben diesen zu stehen kommen (vergl. Reihe 0—2 der Figur).

Vor Allem musste mir aber daran liegen, nicht bloss im Allgemeinen, sondern unter besonderer Berücksichtigung der Querstreifung der Insectenmuskelfasern zu untersuchen, wie weit die eigenthümliche Beschaffenheit eines abnormalen beugenden Gitters von Einfluss auf die wahrnehmbaren Beugungserscheinungen sei. Ich stellte mir zu diesem Zwecke einige photographische Gitter auf Bromsilbergelatineplatten her, die ich durch 57fache Verkleinerung von aus schwarzem Carton gefertigten Negativen erhielt. Diese Gitter hatten folgende Dimensionen in Millimetern:

Gitter	Spaltbreiten	Streifenbreiten
I	0·07	0·158, 0·035
II.	0·175	0·158
III	0·298	0·035
IV	0·084	0·084
V	0·158, 0·035	0·07
VI	0·14	0·193
VII	0·114	0·053
VIII	0·07, 0·035	0·28, 0·035.

Besser als durch diese Zahlen werden die Gitter veranschaulicht durch Fig. 2 der Tafel, welche dieselben 20fach

vergrössert wiedergibt. Aus der Figur ist leicht die Bedeutung dieser Gitter zu entnehmen.

Das Gitter I soll in seinen Dimensionen die Querstreifung eines Hydrophilusmuskels circa 48mal vergrössert wiedergeben, unsere Figur entspricht also einer etwa 960 maligen Vergrösserung (vergl. S. 11). Es repräsentirt, wie dieser Muskel, ein Gitter von parallelen, gleich breiten Spalten, die zwischen abwechselnd breiteren und schmäleren dunklen Streifen liegen.

Gitter V ist ein Negativ des Gitters I, also ein solches von parallelen breiteren und schmaleren Spalten, die zwischen unter sich gleich breiten, aber abwechselnd weiter und weniger weit von einander abstehenden dunklen Streifen liegen.

Gitter II wird aus I durch Hinweglassung der schmalen dunklen Streifen erhalten, Gitter III aus I durch Hinweglassung der breiten dunklen Streifen, beide sind normale Beugungsgitter von gleich breiten, parallelen und in beiden gleich weit von einander entfernten Spalten, die aber in jedem der zwei Gitter eine andere Breite haben.

Nr. IV stellt ein Gitter einfachster Form mit gleich breiten Spalten und Streifen vor. Die Spalt- und Streifenbreite entsprechen aber dem Mittel aus den Spalt- und Streifenbreiten des Gitters I, so dass auf die gleiche Länge dieses Gitters dieselbe Anzahl von Spalten und Streifen kommt, wie bei I.

In Nr. VI entspricht die Breite der einzelnen dunklen Streifen der Summe der Breiten je eines breiten und eines schmalen Streifens, die Breite einer Spalte der doppelten Spaltbreite des Gitters I.

Der Abstand der gleich breiten Spalten in Nr. VII ist gleich dem mittleren Spaltenabstande in I.

Gitter VIII endlich ist, sowie das Gitter I einem Hydrophilusmuskel mit den Streifen *Q* und *Z*, einem gemessenen (siehe S. 11) Hylobiusmuskel mit den Streifen *Q*, *N* und *Z* bei derselben Vergrösserung wie jenes nachgebildet.

Ich beobachtete die Beugungserscheinungen, welche durch diese Gitter hervorgebracht werden, in einem verdunkelten Zimmer in folgender Weise: Als Lichtlinie wurde wieder ein Auer'scher Glühfaden im Bunsenbrenner vor einem schwarzen Schirme und hinter einem Diaphragma benützt. Knapp über der Öffnung dieses

Diaphragmas befand sich vor demselben eine Skala von 10 *cm* Länge, die auf Glanzcarton in der Weise hergestellt war, dass abwechselnde Abschnitte von je $^1/_4$ *cm* schwarz bemalt waren, so dass weisse und schwarze Skalentheile mit einander abwechselten. Diese Skala wurde durch einen seitlich stehenden Argandbrenner, dessen Licht im Übrigen durch Schirme abgeblendet war, scharf beleuchtet. Die Gitter wurden nun, von Diaphragmen bedeckt, welche neben ihnen nur einen schmalen Spalt zur leichteren Beobachtung der Skala freiliessen, der Reihe nach 150 *cm* vor dem Glühfaden angebracht und wurde durch dieselben, ganz nach Ranvier's Methode mit der Fensterspalte, gegen die Lichtlinie hingeblickt und der Abstand der abgebeugten Spectren an der Skala abgeschätzt.

Gitter I. Beiderseits von der Lichtlinie je 5 Spectren sichtbar. Abstand je zweier Spectren 1 Skalentheil.

Gitter II. Beiderseits je 8 Spectren von gleichmässig abnehmender Helligkeit. Abstand je 1 Skalentheil.

Gitter III. Je 10 Spectren sichtbar. Abstand je 1 Skalentheil.

Gitter IV. Je 3 Spectren von gleichmässig abnehmender Helligkeit. Abstand je 2 Skalentheile.

Gitter V. Je 7 Spectren. Abstand je $^4/_5$ Skalentheile.

Gitter VI. Je 4 Spectren. Abstand je 1 Skalentheil.

Gitter VII. Je 4 Spectren. Abstand je 2 Skalentheile.

Gitter VIII Je 7 Spectren, sehr nahe beisammen. Spectrum 4 und 6 kaum zu sehen. Distanz je $^3/_5$ Skalentheile.

Gitter auf Glas in 0·1 *mm*. Je 6 Spectren. Abstand je 3·5 Skalentheile.

Von den Ergebnissen dieser Beobachtungen interessiren uns besonders die der Gitter I bis IV. Wir ersehen daraus, dass der gegenseitige Abstand der abgebeugten Spectren nicht beeinflusst wird durch die Combination der aus äquidistanten, aber verschieden breiten Spalten bestehenden Gitter II und III zu einem Gitter I von dem halben mittleren Spaltenabstande, sondern dass dieses combinirte Gitter von halber mittlerer Feinheit eine Spectralerscheinung gibt, welche, was den Abstand der Einzelnspectren von einander betrifft, nicht verschieden von der durch die primären Gitter II und III gelieferten ist. Ein gleiches Gitter

von der halben mittleren Feinheit, welches aber aus gleich breiten und äquidistanten Spalten besteht, wie IV, ergibt, wie es die für diesen Fall einfache theoretische Ableitung fordert, einen doppelt so grossen Abstand der Beugungsspectren. Diese Resultate sind die wichtigsten für uns und ich werde mich unten besonders auf sie berufen.

Ich habe eben bemerkt, dass die durch das Gitter I erzeugte Erscheinung, was den Abstand der Spectren von einander betrifft, nicht verschieden sei von den Erscheinungen an den Gittern II und III. An einer flauer gekommenen Aufnahme des Gitters I, in welcher die dunklen Streifen nicht ganz schwarz, sondern noch durchsichtig erschienen, bot sich nämlich ganz auffallend die Erscheinung, dass die Spectren 2 und 4 jederseits von der Lichtlinie in ihrer Intensität bedeutend herabgesetzt waren, so dass 2 viel weniger hell als 3, 4 dunkler als 5 erschienen. Die Aufnahmen der Gitter II—IV auf derselben Platte ergaben nichts Derartiges. Es erinnerte diese Beobachtung an diejenige, welche ich an der Miniature dieses Gitters I, nämlich an der Hydrophilusmuskelfaser selbst gemacht hatte, als ich ihre Beugewirkung im Mikroskope bei Anwendung eines stärkeren Objectives (Zeiss, *D*) untersuchte. Das Präparat war eines der früher erwähnten Zupfpräparate, das Spaltbild war 0·43 *mm* über dem Objecte entworfen. Mit Sicherheit konnte festgestellt werden, dass die Helligkeit der Spectren 2 und 4 beiderseits vom ungebeugten Spaltbilde bedeutend herabgesetzt war. Was die Gitter V—VIII betrifft, so kommen sie jetzt, nachdem wir an I—IV einen speciellen, für uns wichtigen Fall erläutert haben, weniger in Betracht. Immerhin aber können auch die von ihnen abgeleiteten Erscheinungen herbeigezogen werden, da sie, mit den vorgehend erläuterten in Parallele gestellt, unsere Schlussfolgerung stützen.

Gitter VI hat keine von II merklich verschiedene Wirkung.

Gitter V, das Negativ von I, und VII, dessen mittlerer Spaltenabstand gleich dem von V ist, stehen bezüglich ihrer Beugewirkung in demselben Verhältnisse zu einander, wie I und IV. Es ist auch hier wieder die Anzahl der Streifen und die Anzahl der Spalten auf der gleichen Länge die gleiche, und dennoch entspräche VII in seiner Beugewirkung beiläufig einem

doppelt so feinen Gitter als V. Nr. VIII entspricht einem sehr groben Gitter äquidistanter Streifen. Es liegen hier ähnliche, nur complicirtere Verhältnisse vor, wie bei I, die sich auch wieder unter Umständen durch die Beeinflussung der Helligkeit einzelner Spectren, wie im vorliegenden Falle 4 und 6, manifestiren können. Ich glaube nun einerseits durch die Versuche mit dem Gitter von variirbarem Streifenabstande, anderseits durch die Versuche mit meinen photographirten Gittern gezeigt zu haben, was ich oben experimentell zu zeigen versprach, nämlich dass auf die Beugungserscheinungen solcher complicirterer Gitter nicht etwa die Sätze über die Beugewirkung der gewöhnlichen Gitter angewendet werden dürfen, und die beobachteten Beugungserscheinungen nicht unbeträchtliche Abweichungen zeigen. Und die hieraus zu ziehenden Schlüsse, welche ich dort (S. 13) vorweggenommen habe, fasse ich nochmals zusammen, indem ich damit diesen Theil meiner Mittheilung schliesse: Es geht vorläufig nicht an, aus den Beugungserscheinungen, welche man von den reicher gestreiften Muskelfasern der Insecten oder von die Querstreifung derselben nachahmenden complicirten Gittern erhält, Schlüsse auf die Gitteranordnung derselben zu machen und daraus etwa Folgerungen für deren Abbildung im Sinne der Abbe'schen Theorie abzuleiten, so wie man das für Gitter mit äquidistanten und gleich breiten Streifen nach bekannten Gesetzen thun kann.

Ich habe auch die Versuche Ranvier's über die Beugungserscheinungen von lebenden Froschmuskeln — deren Fasern bezüglich ihrer Streifung, wie oben (S. 11) ausgeführt, mit einem normalen Beugungsgitter von parallelen, äquidistanten und gleich breiten Streifen in Parallele gestellt werden könnten — in verschiedenen Zuständen der Spannung und Contraction wiederholt, indem ich auch diese Versuche für die Beobachtung nach Abbe's Art einrichtete.

Der Objectträger, welcher mir zum Aufprapariren des frischen Sartorius oder auch des Hyoglossuspaares von *Rana esculenta*, mit welchen Muskeln ich experimentirte, gedient hat, ist in Fig. 3 der Tafel in halber natürlicher Grösse abgebildet. In einer Platte *O* aus Hartgummi befindet sich in der Mitte ein rechteckiger Aus-

schnitt über welchem ein Spiegelglasplättchen *G* mit rund abgeschliffenen Rändern aufgekittet ist. Zu beiden Seiten desselben befinden sich zwei Klemmen *K*, in welche die Leitungsdrähte der secundären Spirale eines Inductionsapparates eingeschaltet werden können. Ausserdem besitzt jede dieser Klemmen eine Durchbohrung in der Längsrichtung des Objectträgers, in welcher sich ein Stahlstift verschieben lässt, der an dem einen Ende ein feines Häckchen *H*, am anderen ein federndes Rähmchen aus Platindraht *P* trägt. Diese Stahlstifte können je nach Bedarf umsetzt werden, so dass sie die Häkchen oder die Platinrähmchen nach innen oder umgekehrt nach aussen kehren. Sie sind durch eine Schraube *S'* in der Klemme festzustellen. An einer Kurzseite der Platte *O* befindet sich eine Rolle *R*, über die ein Faden, bestimmt zum Tragen eines Gewichtschälchens, gelegt werden kann. Er muss, nach Entfernung des Stahlstäbchens rechts, am linken Stahlhäckchen befestigt, genau über die Ebene der Glasplatte und durch die Bohrung der rechten Klemme laufen, ohne diese zu berühren. Endlich ist noch, in ein Metallrähmchen gefasst, ein geschliffenes Deckglas *D* über dem Spiegelglasplättchen beweglich angebracht. Das Rähmchen des Deckglases hat an zwei gegenüberliegenden Seiten je einen kleinen Daumen, welche Daumen in verticale Führungen eingreifen, in welchen das Deckglas mittelst seines eigenen Gewichtes von 1·45 *g*, oder aber durch den Druck zweier Schrauben *S* auf den über dem Glasplättchen aufpräparirten Muskel herabgedrückt wird.

Der Sartorius wird zu diesen Versuchen mit Erhaltung beider Endsehnen herauspräparirt, das Hyoglossuspaar mit Zunge und Stimmritze, wie zu dem bekannten Weber'schen Versuche über die Verkürzungsgrösse. Die so hergestellten frischen Muskelpräparate können in verschiedener Weise auf den Objectträger gebracht werden, so wie es für den einen oder anderen Versuch vortheilhafter ist. Handelt es sich nur darum, das Spectrum des lebenden ungedehnten Muskels zu beobachten, so kann dieser einfach auf das Spiegelglasplättchen aufgelegt und mit dem Deckglase bedeckt zur Untersuchung gebracht werden. Ja, man kann auch ohne Deckgläschen beobachten, aber das empfiehlt sich nicht, weil mit Deckgläschen die Spectralerscheinungen der dadurch planparallel gemachten Muskelplatte viel schöner und

schärfer in die Erscheinung treten. Anstatt den Muskel einfach aufzulegen, kann man ihn auch mittelst der federnden Platinrähmchen *P* an der Platte festhalten oder man kann ihn an den beiden Häkchen *H* befestigen. Diese letzte Art der Anordnung erlaubt zugleich den Einfluss der verschiedenen Spannung auf die Beugewirkung des Muskels zu untersuchen. In genauerer Weise kann man den Einfluss verschiedener Spannung aber ermitteln, wenn man den Muskel nur auf der einen Seite an dem Häkchen des Stahlstiftes befestigt; der andere Stahlstift wird dagegen entfernt und durch das für ihn bestimmte Loch der Klemme ein Faden gezogen, der mittelst eines Häkchens an dem Muskel befestigt wird, an dem anderen Ende dagegen über die Rolle *R* läuft und ein Schälchen trägt, auf welches verschiedene Gewichte aufgelegt werden können. Während man allmählich die Belastung ändert, kann man die Beugewirkung beobachten. Um den Einfluss der verschiedenen Dicke der Muskellamelle auf deren Beugewirkung zu untersuchen, braucht man nur das Deckglas durch gleichmässiges Herabdrehen der beiden Schrauben *S* fester und fester aufzudrücken. Es gelingt so besonders gut beim Hyoglossus, die Breite der Lamelle auf das Zwei- bis Vierfache zu bringen, dementsprechend also eine bedeutende Verdünnung des Präparates zu erzielen. Wenn man die Fascie des Hyoglossus vorher durch einige Längsschnitte mit einem scharfen Scalpelle zertrennt, kann man auf diese Weise sehr feine Bündel von nur wenigen Muskelfasern erhalten.

Um die Beugungserscheinungen während der Contraction und im Tetanus zu beobachten, stellte sich mir die folgende Anordnung als die beste heraus. Der Muskel — leichter zu handhaben ist hier der Sartorius — wird wieder auf der einen Seite an das Stahlhäkchen gehängt oder mittelst der Platinfeder festgehalten, auf der anderen Seite in der beschriebenen Weise mit Gewichten und endlich noch durch das aufgelegte Deckglas belastet. Will man ein Dickerwerden der Lamelle während der Contraction verhindern, so dreht man die Schrauben *S* beiderseits gerade bis zur Berührung mit dem Daumen des Deckglasrahmens herab. Von der Klemme, durch welche der Faden zum Schälchen läuft, geht eine kleine Spirale aus feinstem Kupferdrahte zu dem Häkchen, mittelst dessen der Faden in den Muskel eingehängt

ist. Dann kann der Muskel beiderseits durch die Klemmen *K* mit den Enden der secundären Spirale des Inductionsapparates in Verbindung gesetzt werden. Um endlich, was Ranvier ebenfalls gethan hat, zu entscheiden, ob eine Veränderung in der Beugewirkung des gereizten und an der Verkürzung gehinderten maximal gespannten Muskels eintrete, kann der Muskel auch wieder zwischen den Häkchen der beiden Stahlstifte oder aber mittelst eines entsprechend grossen Gewichtes in der beschriebenen Weise maximal gespannt werden. Bei allen diesen Versuchen sind Deckglas und Grundplättchen durch physiologische Kochsalzlösung feucht und glatt zu halten, und ist bei den Reizversuchen dafür zu sorgen, dass kein Vertrocknen der Muskelsubstanz an den Befestigungsstellen (Häkchen oder Klemmen) eintritt.

Die allgemeine Versuchsanordnung war der zur Beobachtung der Beugungserscheinungen an todten Muskeln und Fasern ähnlich. Lichtquelle war mir ein Spalt von 2 *mm* Breite und 1 *cm* Länge im Blechcylinder eines Argandbrenners. Abstand vom Stahlspiegel 40 *cm*. Abbe ganz oben. Lichtbild 3·63 *mm* unter der Objectebene. Obj. Zeiss, a_3, Oc. III mit Mikrometer in 0·1 *mm*, Tubus 155 *mm*.

Der Abstand des ersten Beugungsspectrums vom ungebeugten Spaltbilde betrug beim lebenden ausgedehnten Sartorius bei der eben angegebenen Versuchszusammenstellung 30—35 Theilstriche des Ocularmikrometers, während unter denselben Bedingungen (Lichtbild 3·63 *mm* unter der Objectebene) untersuchte Ranvier'sche Lamellenharzpräparate einen Abstand von 25—30 Theilstrichen zeigen. Aber schon geringe Dehnung bewirkt, entsprechend einem Gröberwerden der beugenden Structur, ein Zusammenrücken der Spectren; so war z. B. der Abstand bei einem Sartorius:

Ungedehnt	35	Theilstriche
Mit 2 *g* belastet	30	„
Mit 10 *g* belastet	25	„
Bei einem maximal gespannten Hyoglossus	17	„

Compression des Muskels hat keinen merklichen Einfluss auf den Abstand der Beugungsspectren von einander. Bei der

Contraction des Muskels rücken die Beugungsspectren auseinander — also entsprechend einem Feinerwerden der beugenden Structur — z. B. bei einem mit 5 *g* belasteten Sartorius von 27 auf 32—34 Theilstriche des Ocularmikrometers, bei 10 *g* Belastung nur um 2—5 Theilstriche. Dabei bleibt die Spectralerscheinung continuirlich sichtbar, wenn die oben als die beste angegebene Versuchsanordnung eingehalten wird. Sonst aber, besonders wenn kein Deckglas aufgelegt und die Belastung zu gering gewählt wird, können leicht Umstände eintreten, welche ein zeitweises oder gänzliches Verschwinden der Spectren während der Contraction vortäuschen. Bei Reizung des maximal gespannten Muskels tritt keine Verschiebung der Beugungsspectren ein.

Wie man sieht, stimmen meine Resultate mit denen, welche Ranvier erhalten hat,[1] vollständig überein. Nur gegen einen Punkt seiner aus diesen Beobachtungen abgeleiteten Folgerungen muss ich mich wenden. Von der Beobachtung des Muskelspectrums während der Contraction berichtet Ranvier:[2] „Das Muskelspectrum bestand vor dem Zeitpunkte der Contraction. Es besteht während der ganz kurzen Dauer dieser letzteren, es bleibt auch noch bestehen, nachdem der Muskel wieder zur Erschlaffung gelangt ist. In keinem Momente hat es aufgehört, sichtbar zu sein, seine Ausdehnung allein hat sich verändert.“ Davon ist unzweifelhaft richtig, dass die Spectren während der ganzen Dauer der Contraction sichtbar bleiben, dass sie aber auch immer bestehen, kann nicht so entschieden behauptet werden. Wenn Ranvier[3] weiter sagt: „Ce fait exclut donc nécessairement l'existence du stade intermédiaire admis par Merkel et vient fortement à l'encontre de sa théorie de l'inversion de la striation musculaire“, so ist Folgendes gegen diese Schlussfolgerung zu bemerken: „Le stade intermédiaire“, das „homogene oder Übergangsstadium“, welches Merkel, Engelmann u. A. annehmen, und während welches, wie Ranvier ausführt,[4] „le muscle cesse d'être optiquement un réseau parallèle“, womit er gleichzeitig aufhören müsse, das Entstehen von Beugungs-

[1] L. c. 2.
[2] L. c. 2, p. 135 f.
[3] p. 137.
[4] p. 136 f.

Fig. 1.

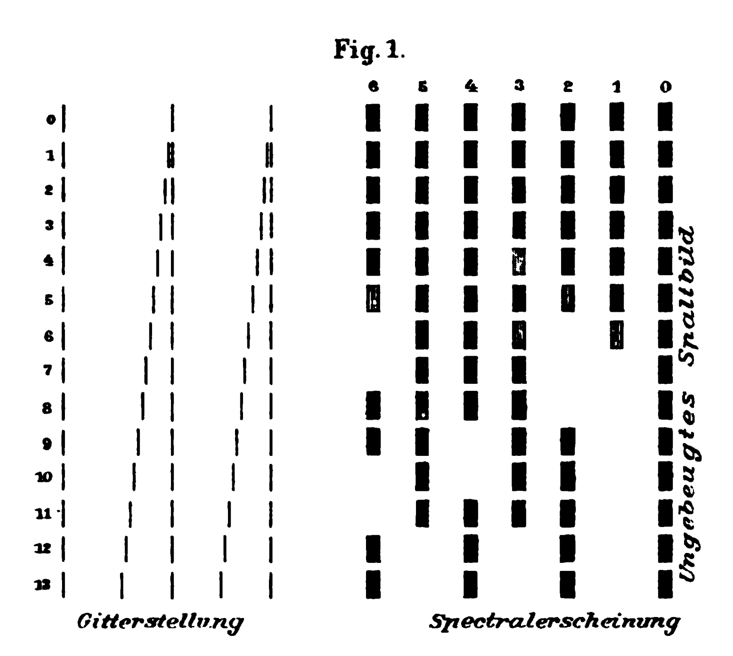


Fig. 2.

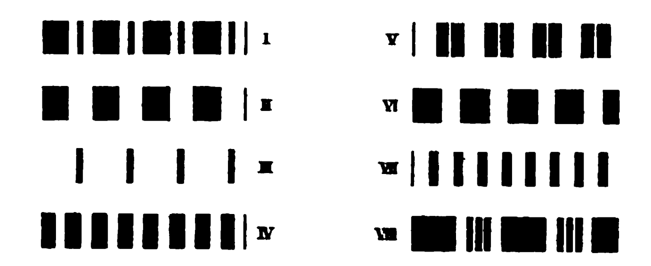
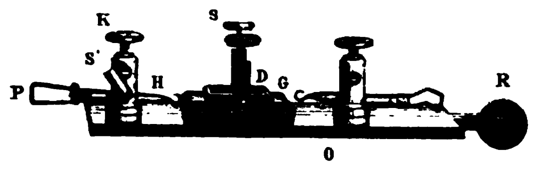


Fig. 3.



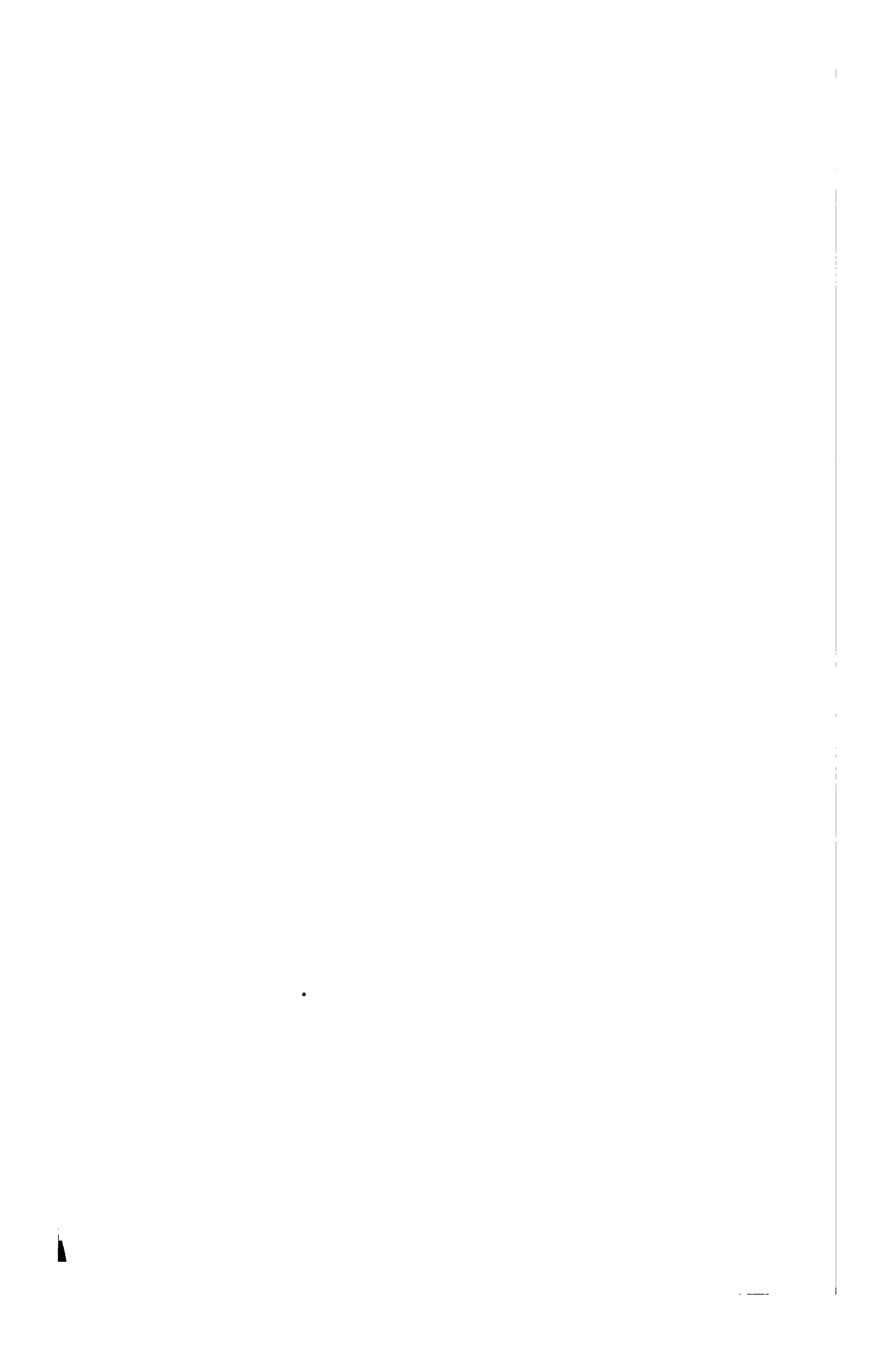
Lith. Anstalt v. J. Barth, Fünfhaus Wien

spectren zu verursachen, fällt offenbar in die Zeit vom Beginne der Contraction bis zur vollen Verkürzung des Muskels, in das Stadium der wachsenden Energie; die Zeit für dieses beträgt beim Froschmuskel circa 0·06 Secunden, und wir haben keinen Grund anzunehmen, dass unter den Versuchsbedingungen von Ranvier eine besonders langsame Contraction stattgefunden habe. Setzen wir nun selbst voraus, dass das homogene Stadium diese ganze Zeit für sich in Anspruch nähme, was in Wirklichkeit natürlich bei Weitem nicht der Fall sein kann, so bliebe immerhin nur ein Zeitraum von etwas über $^1/_{20}$ Secunde, während welches die Spectralerscheinung verschwunden sein könnte, ein Zeitraum, der, wenn man die Fortdauer des Lichteindruckes auf der Netzhaut bei aufeinanderfolgenden Lichteindrücken von verhältnissmässig geringer Intensität, wie sie thatsächlich sowohl bei Ranvier's als bei meiner Anordnung vorhanden waren, berücksichtigt, entschieden auch noch zu klein ist, um eine Discontinuität in den aufeinanderfolgenden Lichteindrücken der Beugungserscheinung vor und nach dem homogenen Stadium wahrnehmbar werden zu lassen.

Der Versuch von Ranvier kann also seinem Wesen nach zu gar keiner Entscheidung über die Existenz oder Nichtexistenz eines homogenen Stadiums bei der Contraction führen, und es bedarf der von Engelmann[1] gegen Ranvier gemachten Vorwürfe gar nicht, um Ranvier's Deductionen zu bekämpfen. Der Streit über das Vorkommen oder Nichtvorkommen eines homogenen Stadiums bei der Contraction könnte nur mittelst anderer Methoden ausgetragen werden.

---

[1] Neue Untersuchungen über die mikroskopischen Vorgänge bei der Muskelcontraction. Pflüger's Archiv, Bd. 18, S. 4.



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. X. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.



XXV. SITZUNG VOM 4. DECEMBER 1890.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft VII (Juli) des 99. Bandes Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. Dr. Rich. Maly in Prag übersendet eine Abhandlung des Med. et Phil. Dr. F. Schardinger, k. u. k. Regimentsarzt, aus dem bacteriologischen Laboratorium des k. u. k. Militär-Sanitätscomités in Wien. Dieselbe hat den Titel: „Über eine neue optisch active Modification der Milchsäure, durch bacterielle Spaltung des Rohrzuckers erhalten".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlung vor:

1. „Elektrische Beobachtungen auf dem hohen Sonnblick (3100 *m* über dem Meere)", von J. Elster und H. Geitel in Wolfenbüttel.

Ferner legt der Secretär vor:

2. „Über die Entstehung organischer Cylindergebilde", von Prof. Karl Fuchs in Pressburg.
3. „Über die Abhängigkeit des specifischen Volumens gesättigter Dämpfe von den specifischen Volumen der zugehörigen Flüssigkeiten und der Temperatur", von Dr. Gustav Jäger in Wien.

Herr Dr. Hans Reusch, Director der geologischen Landesaufnahme in Kristiania, übersendet eine Mittheilung: „Über sehr alte Gletscherbildungen".

Der Secretär legt drei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

1. Von Herrn cand. phil. Victor Grunberg in Wien mit der Aufschrift: „Ein meteorologisches Problem".

2. Von Herrn Max v. Groller-Mildensee, k. und k. Oberstlieutenant in Wien, ohne Inhaltsangabe.
3. Von Herrn stud. phil. F. Wilhelm in Wien mit dem Titel: „Ein physikalisches Problem".

Das w. M. Herr Hofrath J. Hann überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung unter dem Titel: „Die Veränderlichkeit der Temperatur in Österreich."

Das w. M. Herr Prof. Lieben überreicht eine Abhandlung des Herrn Prof. Aug. Freund aus Lemberg, betitelt: „Zur Kenntniss des Vogelbeersaftes und der Bildung der Sorbose, 1. Mittheilung".

Herr Dr. C. Grobben, Professor an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Die Antennendrüse von Lucifer Reynaudii M. Edw.".

Herr Dr. Richard Ritter v. Wettstein, Privatdocent an der Wiener Universität, überreichte eine Abhandlung, betitelt: „Die Omorika-Fichte, *Picea Omorica*. Eine monographische Studie".

XXVI. SITZUNG VOM 11. DECEMBER 1890.

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung von Herrrn Vincenz v. Giaxa, Professor an der k. k. nautischen Schule in Lussinpiccolo: „Theoretische Formel für die Gangbestimmung astronomischer Regulatoren“ vor.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, welches die Aufschrift trägt: „Heilung der Amblyopie und Amaurose“, von Dr. Johann Hirschkron in Wien.

Das w. M. Herr Prof. Emil Weyr überreicht eine Abhandlung: „Über Raumcurven sechster Ordnung vom Geschlechte Eins.“ (Erste Mittheilung.)

Ferner überreicht Herr Prof. Weyr eine Arbeit des Herrn Theodor Schmid in Linz: „Über Berührungscurven und Hülltorsen der windschiefen Helikoide und ein dabei auftretendes zwei-zweideutiges Nullsystem.“

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, legt einen zweiten vorläufigen Bericht vor über die von ihm im Sommer d. J. an 22 Stationen ausgeführten erdmagnetischen Messungen, welche einen Theil der auf Kosten der kais. Akademie der Wissenschaften unternommenen neuen magnetischen Aufnahme Österreichs bilden.

Über das Wesen des vermeintlichen „Hirndrucks“ und die Principien der Behandlung der sogenannten „Hirndrucksymptome“

von

Prof. Dr. **Adamkiewicz.**

(Mit 4 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. November 1890.)

I. Geschichtliches.

Wenn ich über die geschichtliche Entwickelung des hier zu behandelnden Gegenstandes einen Überblick zu geben unterlasse, so geschieht das nicht deswegen, weil ich mich über den ehrenwerthen Brauch der historischen Treue hinwegsetzen möchte, sondern weil die hier entwickelten Thatsachen ihre Vorläufer in meinen eigenen Arbeiten besitzen, auf welche zurückzukommen sich weiter unten hinreichend Gelegenheit bieten wird.

Denn was über „Hirndruck“ vor meinen Untersuchungen geschrieben worden ist, das geht von der Überzeugung aus, die Nervenmasse sei „incompressibel“ und bemüht sich, Argumente zu schaffen, welche die Existenz eines „Hirndruckes“ stützen sollten.

Ich dagegen konnte weder die Nervenmasse des Gehirnes „incompressibel“, noch jemals im Schädel die Bedingungen für die Entstehung eines „Hirndruckes“ finden. Und indem ich daher für die dem „Hirndruck“ zugeschriebenen Symptome nach neuen Erklärungen suchte, stiess ich auf eine Reihe von Thatsachen, welche nicht nur diese Symptome in einem neuen Licht zeigten, sondern uns gleichzeitig mit den Folgen der bis dahin unbekannten Gehirncompression bekanntmachen durften.

Nichtsdestoweniger hiesse es ein bekanntes Naturgesetz verkennen, wollte man nicht zugeben, dass jede Wahrheit nicht

anders, als auf dem beschwerlichen Wege der Irrungen zum Ziele gelangt, durch sie geläutert wird, und scharf und klar erst dort erglänzt, wo sie gegen die Schatten der unvollkommenen und sich läuternden Erkenntniss mit scharfem Contour hervortritt.

Desshalb darf die Bedeutung jener Untersuchungen, welche der früheren Lehre vom „Hirndruck“ dienten, für den gegenwärtigen Stand dieser Frage nicht unterschätzt werden. Und ich erfülle nur die Pflicht der Gerechtigkeit, wenn ich auch hier der grossen Verdienste gedenke, welche Männer wie v. Bergmann, Leyden, Naunyn u. A. für die Hirndruckslehre überhaupt in gediegenster Arbeit erwarben.

II. Stellung der Lehre vom Hirndruck in der Pathologie des Gehirnes.

Bis vor Kurzem hat die Pathologie des Gehirnes ganz im Banne Einer Lehre gestanden, derjenigen vom „Hirndruck“. Keine Läsion, ja kaum eine schwere Affection des Gehirnes hat es gegeben, bei denen der „Hirndruck“ nicht eine wichtige diagnostische Rolle gespielt und als die eigentliche Grundlage der schwersten Erscheinungen gegolten hätte. „Hirndruck“ war es, wenn nach einer Schädelverletzung der Kranke gelähmt, schwer athmend, mit herabgesetztem Puls, Neigung zum Erbrechen und ohne Bewusstsein dalag. Durch „Hirndruck“ wurde der Kopfschmerz und die Stauungspapille erklärt, die das Wachsthum einer Neubildung im Schädel begleiten. Und ging endlich ein Kranker, der an tuberculöser Meningitis litt, comatös mit starrem Blick in den zitternden und zuckenden Augen und unter Krämpfen zu Grunde, so war es auch der „Hirndruck“, an dem man ihn schliesslich sterben liess.

III. Pathologische Physiologie der partiellen intracraniellen Raumbeschränkungen durch Herde.

1. Die alte Lehre.

Und es hatte seine guten Gründe, wesshalb die Lehre vom „Hirndruck“ zu dieser Bedeutung gelangte und eine herrschende Stellung in der Pathologie des Gehirnes einnahm.

Schien sie doch intracranielle Processe der mannigfaltigsten Art gleichsam in eine einzige Formel zu fassen, und machte sie doch recht complicirte Vorgänge dem erklärungsbedürftigen Geist mit einem einzigen Schlagwort klar und verständlich! Und dieses Schlagwort war der Ausdruck eines gar bündigen Raisonnements (v. Bergmann[1]).

Die Masse des Gehirnes sei offenbar „incompressibel“, lehrte dieselbe. Denn sie könne sich doch dem Druck gegenüber nicht anders verhalten, wie das bekanntlich incompressible Wasser, aus dem sie zum grossen Theil bestünde. Und daraus folge, dass, wenn der zwischen Gehirn und Schädel befindliche von Cerebrospinalflüssigkeit erfüllte, intracranielle Raum durch ein neues, pathologisches Product von einigermassen mensurablen Dimensionen, wie Knochenstücken, wachsenden Tumoren, entzündlichen Flüssigkeiten, beengt würde, — dass unter solchen ungewöhnlichen Verhältnissen nicht das Gehirn, sondern die Cerebrospinalflüssigkeit ausweichen müsse, wozu sie durch Überfliessen aus der Schädelhöhle in den dehnbaren Durasack des Wirbelkanals die beste Gelegenheit fände.

Weil aber der Sack der Dura den ausweichenden Liquor nur in einer solchen Menge aufnehmen könne, welche seiner Dehnbarkeit entspräche, diese aber begrenzt sei, so sei es sehr begreiflich, dass bei einigermassen grossen intracraniellen Herden schnell derjenige Zeitpunkt eintreten müsse, wo die auf's Äusserste gespannten Membranen der Dura jeden weiteren Übertritt von Liquor aus dem Schädel in den Rückenmarkskanal verwehrten.

Nun zwänge der intracranielle Herd den zwischen Gehirn, Dura und Herd gleichsam eingekeilten Liquor sich auf den einmal gegebenen Raum zusammenzudrängen. Und weil das nur möglich sei durch ein Zusammenpressen derselben, so nehme eben die Spannung des Liquor über ihre natürlichen Grenzen hinaus zu; und so entstände die intracranielle Drucksteigerung oder der „Hirndruck“.

Dass die unter höherer Spannung befindliche Cerebrospinalflüssigkeit gegen die Wände des Raumes, in welchem sie eingeschlossen sei, auch mit entsprechend erhöhter Kraft drücken müsse, das sei nun ganz selbstverständlich. Und da die Wände dieses Raumes gebildet würden einerseits durch die starre und

unnachgiebige Schädelkapsel, anderseits durch das „incompressible" Gehirn mit seinen vornehmlich in der Pia, also auf der Oberfläche, verlaufenden Blutgefässen; so sei nichts klarer, als dass die gleichsam unter der Presse des gespannten Liquor befindlichen Blutgefässe des Gehirnes — zumal „die mit so zarten Wandungen versehenen Capillaren" — gedrückt und ausgepresst werden müssten.

So entstände Gehirnanämie. Und weil das Gehirn, um zu functioniren, des normalen Zuflusses von Blut bedürfe, so sei es vollständig klar, wie das Gehirn durch den „Hirndruck", der ihm das Blut entziehe, in seiner Function beeinträchtigt würde. Nun kämen die Folgen dieser Functionsstörungen, und zwar im Besonderen Lähmungen und Krämpfe, Störungen der Respiration und Nystagmus, Brechbewegungen und — da derselbe Druck, der die Capillaren des Gehirnes comprimire, naturgemäss ja auch den Rückfluss des venösen Blutes zum Schädel erschwere und so das von aussen in den Schädel einströmende Venenblut in den extracraniellen Venen aufhalte — Stauungspapille. Schliesslich folgten Coma und Tod.

Um die Richtigkeit dieser Deductionen zu prüfen, stellte man den „Hirndruck" künstlich an Thieren her, indem man in den trepanirten Schädel derselben entweder erstarrende Massen (Pagenstecher[2]) oder Flüssigkeiten (Leyden,[3] Naunyn[4]) „unter bestimmtem Druck" eintrieb. Und richtig! soll es auch auf diesem Wege nicht nur gelungen sein, an Thieren alle sogenannten „Hirndrucksymptome" experimentell zu erzeugen, sondern noch speciell zu zeigen, wie jedem Druck ein eigenes sogenanntes „Hirndrucksymptom" entspräche und wie derjenige Druck den Tod herbeiführe, welcher den Schädelraum unter einen Druck setze, welcher dem in der Carotis herrschenden gleichkomme, und so, wie man meinte, dem arteriellen Blut zum Gehirn den Eintritt vollständig verwehrte.

Auf vier Pfeilern ruht also die gewichtige Lehre von „Hirndruck." Und diese vier Pfeiler sind: die Incompressibilität der Nervenmasse, die erhöhte Spannung der durch die intracraniellen Herde verdrängten Cerebrospinalflüssigkeit, die durch letztere bewirkte Compression der Gehirncapillaren oder die Gehirnanämie und die durch diese Blutleere erzeugten

Störungen der Hirnfunction in Gestalt der sogenannten „Hirndrucksymptome“.

2. Die neuen Ergebnisse.

Es fragt sich nun: Sind diese Pfeiler echt und halten sie Stand dem Ansturm der Kritik?

Prüfen wir sie daraufhin:

A. Das Nervengewebe ist compressibel.

Wie steht es mit der vermeintlichen „Incompressibilität“ des Nervengewebes? Das ist die erste Frage, die wir zu beantworten haben. „Incompressibel“ nennt die Physik diejenigen Körper, welche eingeschlossen in einem soliden Gefäss mit undurchlässigen Wänden von einem drückenden Stempel eine Verkleinerung ihres Volumens nicht erfahren.

Wollten wir die Gehirnsubstanz auf diese Eigenschaft prüfen, so müssten wir sie in ein Gefäss von Glas oder Eisen bringen und in demselben zusammenzudrücken suchen.

Aber wir können uns diesen Versuch ersparen. Denn derselbe wäre nur mit todter Gehirnsubstanz ausführbar. Und nicht von dem todten, sondern von dem lebenden Gehirn behauptet die Hirndruckslehre, dass es sein Volumen durch Druck nicht ändern könne.

Sehen wir also nach, ob das lebendige, im Schädel eingeschlossene Gehirn unter dem Einflusse des Druckes sein Volumen thatsächlich nicht ändert.

Zunächst steht es ganz ausser Zweifel, dass — zumal langsam wachsende — Tumoren die lebende Substanz des Gehirnes wie des Rückenmarkes auf Bruchtheile ihres ursprünglichen Volumens zusammendrücken können, ohne sie in ihrer Function zu beeinträchtigen, d. h. ohne sie materiell zu lädiren. Ich habe klinische Belege dafür bereits mehrfach gegeben.[5]

Das Experiment[6] aber legt diesen Punkt über jedweden Zweifel klar. Bringt man einem Thiere Stückchen von Laminaria zwischen Schädel und Dura, so wirkt dieser quellende Körper ähnlich wie ein langsam wachsender intracranieller Tumor. Man kann mit solchen Körpern die Schädelhöhle eines Kaninchens



bis zu einem Sechstel ihres Rauminhaltes ausfüllen, ohne das Gehirn in seiner Function auch nur im Geringsten zu stören. Untersucht man das Verhältniss der gequollenen Laminaria zur Gehirnsubstanz nach dem Tode des Thieres genauer, so findet man eine sehr einfache Lösung dieses so auffälligen Ergebnisses. Der gequollene Fremdkörper liegt in der Gehirnsubstanz, wie in einer weichen Masse, gebettet, ohne sie sonst irgendwie auch nur im Geringsten alterirt zu haben, und hinterlässt, wenn man ihn aus der todtenstarren und unverletzten Gehirnsubstanz vorsichtig heraushebt, einen vollständigen Abdruck seiner Gestalt.

Untersucht man ferner die eingedrückten Stellen des Gehirngewebes mikroskopisch, nachdem sich die durch die Laminaria hervorgerufenen Gewebsveränderungen im Gehirn nach monatelangem Bestande consolidirt haben, so erkennt man leicht, wie hier die Elemente des Nervengewebes nicht nur näher aneinander gerückt, sondern auch deutlich kleiner geworden sind, als sie sich im normalen Gewebe präsentiren, und gewinnt so geradezu elementare Beweise dafür, dass die lebende Gehirnsubstanz durch Druck condensirt wird und also im wahren Sinne des Wortes compressibel ist.

Leicht findet sich nun auch die mechanische Erklärung für diese doch so ausserordentlich wichtige Erkenntniss! Denn das Gehirn mit seinen 80% Wasser sitzt weder in einem Glaskasten, noch in einem eisernen Behälter. Der Schädel, der es einschliesst, ist ein poröser, von tausenden und abertausenden Canälen durchzogener Knochen, der die Flüssigkeiten des Gehirnes von den kreisenden Säften des übrigen Körpers nicht scheidet, sondern sie alle vielmehr in freiester und vollkommen offener Communication lässt.

Wie ausserordentlich gross dieselbe ist, das werden neue, bald näher zu erörternde Versuche weiter unten noch besonders lehren.

Nichts ist desshalb klarer, als dass jedes fremde Gebilde, das in den Schädelraum eindringt oder sich hier entwickelt, sich im Hirngewebe selbst seinen Weg bahnt, indem es eine seinem Volumen entsprechende Menge von Gewebsflüssigkeit aus dem nachgiebigen Nervengewebe

herauspresst und in die den Schädel verlassenden Blut- und Saftgefässe hineindrückt.

B. Eine pathologisch erhöhte Spannung des Liquor cerebro-spinalis gibt es nicht.

Obgleich mit dem Nachweis der Compressibilität des Nervengewebes, speciell der Nachgiebigkeit der Gehirnsubstanz für intracranielle Herde, wie leicht ersichtlich, der ganzen Hirndruckslehre der Boden entzogen ist, so wollen wir uns trotzdem der Mühe nicht entziehen, noch ganz speciell und direct zu prüfen, ob eine Spannungszunahme des Liquor cerebrospinalis unter dem Einfluss raumbeschränkender Herde im Schädel so, wie es die Hirndruckslehre will, zu Stande kommen kann oder nicht. Ist doch diese hypothetische Spannungszunahme die eigentliche Quintessenz des ganzen Hirndrucks und daher von einer Wichtigkeit, der gegenüber es einen Überfluss an Beweismitteln selbstverständlich nicht geben kann.

Da die Druckverhältnisse des Liquor in der Hirndruckslehre nur insofern eine Rolle spielen, als ihnen die alte Theorie einen bestimmenden Einfluss auf die Blutcirculation im Schädel, speciell im Gehirn zuschreibt, so bin ich, um diesen Einfluss zu prüfen, einfach in folgender Weise verfahren:

Nach Feststellung des normalen Druckes in der Carotis und im Hauptstamm der Vena jug. brachte ich Laminaria zwischen Dura und Schädel der Versuchsthiere und stellte mittels graphischer Methoden auf das Genaueste fest, wie sich in diesen beiden Hauptstämmen der Druck ändert, während der raumbeschränkende Herd im Schädel durch Quellung wächst.

Das Resultat war constant folgendes:

Weder der Druck in der Carotis, noch der der Jugularvene erleidet durch die intracranielle Raumbeschränkung auch nur die allergeringste Änderung. Wäre die alte Theorie richtig, dass der durch den intracraniellen Herd verdrängte Liquor vermöge seiner erhöhten Spannung die Capillaren des Gehirnes comprimire, so müsste während der Entwickelung eines intracraniellen Herdes der Blutstrom in der Carotis sich stauen, in der abführenden Vene versiegen, der Druck also dort steigen, hier sinken.

Da das nicht der Fall ist, da sich vielmehr die Druckverhältnisse in den zu- und den abführenden Blutgefässen des Gehirnes trotz der Entwickelung eines intracraniellen Herdes nicht ändern, so folgt hieraus auf das klarste, dass intracranielle Herde den natürlichen Blutstrom im Gehirn nicht alteriren.

Und darin liegt der Beweis, dass sie also auch nicht in dem Sinn auf den Liquor wirken können, wie ihnen die alte Hirndruckslehre zuschreibt.

Wenn nun aber Beschränkungen des Schädelraumes, welche zweifellos Liquor verdrängen, den Capillarstrom im Gehirn nicht beeinträchtigen, so kann das offenbar nur so geschehen, dass der Liquor im Moment seiner Verdrängung und also auch Spannungszunahme im Schädel, statt auf die Capillaren zu drücken, in die Blutgefässe zurücktritt oder auf Nebenwegen den Schädel verlässt.

Was aber auch geschehen mag, so viel steht fest, dass der Liquor, indem er im Moment der Veränderung, sei es durch Resorption, sei es durch Abfluss aus dem Schädel, sich schnell zu dem in den Capillaren herrschenden Druck in das natürliche Gleichgewicht setzt, die Eigenschaften eines einfachen Transsudates aus dem Blut verräth. Und als solches kann er selbstverständlich einerseits immer nur in solcher Menge sich bilden, als dem jedesmal zwischen Schädel und Gehirn vorhandenen Raum[1] entspricht, während er anderseits zwar selbst vom Blutdruck beherrscht wird, niemals aber weder einen positiven Einfluss auf denselben erreichen, noch überhaupt je zu einer selbstständigen Spannung gelangen kann.

Wenn diese Schlüsse noch nicht klar genug sind, dann erinnere ich daran, dass die Menge des Liquor sich vermehrt, wenn der venöse Abfluss aus dem Schädel gehemmt ist. Man erkennt das an dem Erheben der Fontanelle des Kindes beim Schreien und Weinen desselben, und noch besser aus dem erheb-

[1] Man kann diese Thatsache auch experimentell nachweisen. Bringt man beispielsweise eine Glasperle zwischen Schädel und Gehirn eines Kaninchens, so sinkt die Glasperle mit der Zeit durch die Gehirnsubstanz bis auf die Schädelbasis und hinterlässt unter dem Schädelknochen in der unverändert fortfunctionirenden Gehirnsubstanz eine entsprechende, mit Liquor gefüllte Höhle.

lich vermehrten Abfluss des Liquor aus einer Schädelspalte, wenn der mit einer solchen behaftete Patient nach intensiver Inspiration Mund und Nase schliesst und nun eine forcirte Exspirationsbewegung ausführt.

Beim Schreien des Kindes, wie bei der forcirten Exspiration des Kranken wird der Abfluss der oberen Hohlvene zum rechten Herzen erschwert, das venöse Blut also auch im Gehirn und im Schädel gestaut und so der Capillardruck im Gehirn erhöht.

Da eine Erhebung der Fontanelle beim schreienden Kinde und ein vermehrter Abfluss von Liquor bei der Schädelfissur nur durch vermehrte Bildung und Drucksteigerung des Liquor zu Stande kommen kann, da beides, wie wir eben gesehen haben, eintritt, wenn der Abfluss des Venenblutes aus dem Schädel erschwert ist; so geht aus alledem klar hervor, dass nicht das Blut durch den Liquor, sondern umgekehrt der Liquor vom Blutdruck beherrscht wird, und dass daher der Liquor nie im Stande sein kann, eine Anämie des Gehirnes zu erzeugen, sondern umgekehrt, dass die Stauungshyperämie des Gehirnes die Bildung des Liquor erhöht und somit auch eine Drucksteigerung desselben im Schädel hervorbringt.

Das ist aber das gerade Gegentheil von dem, was die alte Hirndruckslehre behauptet, — der stricteste Beweis dafür, dass es einen Hirndruck, eine „pathologisch erhöhte Spannung des Liquor und eine durch sie bewirkte Capillarcompression im Gehirn,“ überhaupt nicht geben kann.

C. Ein intracranieller Herd kann nicht Gehirnanämie hervorbringen.

Gibt es aber keinen Hirndruck, so wird es auch keine durch einen Hirndruck erzeugte Gehirnanämie geben, umsoweniger, als wir soeben erfahren haben, dass eine jede Spannungszunahme im Liquor gar nur mit Hirnhyperämie sich verbindet.

Aber auch hier sollen uns die so klaren Verhältnisse nicht davon zurückhalten, bezüglich der von der alten Lehre geforderten „Gehirnanämie“ den festen Boden der directesten Thatsachen zu suchen. Und so wollen wir uns denn zunächst daran erinnern, dass, wie ich das bei der Untersuchung der Spannungsverhältnisse des Liquor erörtert habe, der Blutstrom weder in der

Carotis, noch in der Jugularvene auch nur im Geringsten seinen Charakter ändert, während ein mächtiger raumbeschränkender Herd sich im Schädel entwickelt. Schon das ist eine Thatsache, welche vollkommen genügt, zu beweisen, dass der raumbeschränkende Herd im Schädel an der normalen Blutcirculation im Gehirn absolut nichts ändert. Aber wir können uns von dieser Thatsache noch directer und zwar unmittelbar durch den Augenschein überzeugen. Spritzt man nämlich, während ein Stück Laminaria im Schädel quillt, in die Carotis des Thieres gefärbten Leim und untersucht man das so injicirte Gehirn mikroskopisch, so findet man nicht nur das Gehirn im Ganzen, sondern ganz speciell noch die Stelle, welche durch den quellenden Herd comprimirt oder, wie wir bereits gefunden haben, condensirt worden ist, von vollkommen offenen Gefässen durchzogen.

Die Blutgefässe des Gehirnes werden also durch intracranielle Herde nicht geschlossen. Ja, im Gegentheil, sie werden durch sie so wenig geschädigt, dass sie an der condensirten Stelle nicht nur nicht verengt, sondern, wenn der comprimirende Herd längere Zeit, etwa einige Monate, im Schädel des Thieres verblieben ist, im Gegentheil sogar erweitert und vermehrt sich zeigen.

Also auch im Punkte der Anämie irrt die alte Hirndruckslehre ganz gewaltig und deducirt gerade das volle Gegentheil von dem, was die Natur thatsächlich vermöge regulatorischer Reactionen der Gefässwände, die auf Druck erschlaffen, zum Heil des gedrückten und so bedrohten Organes hervorbringt.

D. Hirndruckssymptome sind nicht die Folge intracranieller Spannungszunahmen, sondern der allgemeine Ausdruck der Reizung und der Lähmung der irgendwie alterirten Gehirnsubstanz.

Dass, da es einen „Hirndruck“ und eine durch einen solchen bedingte Gehirnanämie nicht gibt, also auch die von der alten Lehre als „Hirndruckssymptome“ gedeuteten Phänomene weder mit dem „Hirndruck“, noch mit der von einem solchen erzeugten Anämie principiell etwas zu thun haben können, das bedarf nunmehr wohl keiner weiteren Erklärung. Aus dieser Erkenntniss aber erwächst die wissenschaftliche, wie praktische Nothwendig-

keit, das eigentliche Wesen und die wahre Natur dieser Phänomene festzustellen.

Da muss es denn zunächst frappiren, dass der Nystagmus und die beschleunigte Athmung, die Brechneigung und der herabgesetzte Puls, die Krämpfe, die Lähmung und die Störung des Bewusstseins, mit einem Worte, dass das ganze wohlgezählte Häuflein der sogenannten „Hirndrucksymptome“ ebenso gut bei einer Verletzung des Schädels, wie einer Entzündung des Gehirnes, nicht weniger bei Anwesenheit eines Tumors im Schädel, als bei derjenigen einer Tuberculose der Hirnhäute vorkommen und selbst mit Ausschluss jeder gröberen materiellen Läsion des Gehirnes durch Blutverluste, hohe, besonders septische Fieber, epileptische Zustände, Erschütterungen, ja schliesslich jede Kachexie, jede Inanition hervorgerufen werden können. So müssen wir uns denn doch sagen, dass das, was für „Hirndrucksymptome“ gehalten wird, vielleicht gar nichts anderes ist, als eben derjenige Complex von Reactionen, mit welchen das kranke Gehirn auf alle, selbst die heterogensten anormalen Einwirkungen antwortet. Und sofort kommt uns der Gedanke, dass wir in jenem Symptomencomplex vielleicht gar nur den allgemeinen physiologischen Ausdruck jenes Zustandes vor uns haben, in welchen das Gehirn durch abnorme Einwirkungen überhaupt versetzt wird. Physiologisch böte ein solcher Zustand durchaus nichts Räthselhaftes dar.

Bezeichnet doch die Physiologie denjenigen Zustand eines nervösen Elementes, in welchen es als Antwort auf die heterogensten Einflüsse immer in ein und derselben Weise erregt wird, als dessen Erregungszustand und jene Einflüsse, welche solche Erregungen provociren, als Reize.

Wir gelangen so zu dem überraschenden, aber gleichzeitig erlösenden Schluss, dass die sogenannten „Hirndruckssymptome“ wahrscheinlich nichts Anderes sind, als der allgemeine Ausdruck der Erregung, in welche das Gehirn durch beliebige Reize versetzt wird. Diesen Schluss über alle Bedenken zu erheben, ist ausschliesslich Sache des Experimentes. Und wenn es wirklich gelingt, das, wozu es beim Menschen schwerer Leiden bedarf, die klassischen „Gehirndrucksymptome“ dem Thiergehirn durch einfache, künstliche Reize zu entlocken,

dann wird über das Wesen dieser Symptome gewiss jede Unklarheit schwinden.

Und dem Experiment gelingt diese Aufgabe thatsächlich.

Ob man den Schädel eines Thieres „verhämmert“ (Filehne[7]) oder seine Gehirnrinde elektrisch reizt, ob man dem Gehirn langsam das Blut entzieht, oder ihm, wie ich es vorschlage, von der Carotis aus eine reizende Flüssigkeit, einige Tropfen Ammoniak oder einige Cubikcentimeter kalten destillirten Wassers zuführt, immer erhält man, und zumal bei den zuletzt angeführten Versuchen, Nystagmus und Störungen der Respiration, Pulsverlangsamung und Krämpfe. Und dehnt man nur den Reiz so lange aus, bis das Nervengewebe, von den Reizen überwältigt, ermüdet, dann erhält man als Abschluss der Erregung die Symptome der Überreizung: Coma und Sterben.

So hat die Lehre vom Hirndruck an dem vorurtheilsfreien Versuch Schritt um Schritt an Boden verloren. Und was wir soeben entworfen, enthält, wenn auch in knappen Zügen, doch die Hauptergebnisse einer vieljährigen Arbeit,[5] die, so heftigen Widerspruch sie auch erfahren hat (v. Bergmann[1]), heute einen umso festeren Besitz der Wissenschaft bildet.

IV. Pathologische Physiologie der allgemeinen intracraniellen Raumbeschränkung durch pathologische Flüssigkeiten.

Doch kann mit den obigen Resultaten die Angelegenheit des Hirndruckes nicht als vollständig erledigt gelten.

Denn versteht man unter „Hirndruck“ eine abnorme Spannung innerhalb der Schädelhöhle überhaupt, und steht es einmal fest, dass der physiologische Liquor „Hirndruck“ nicht erzeugt, so wäre es doch immer noch möglich, dass die in der Schädelhöhle unter pathologischen Verhältnissen vorkommenden Ex- und Transsudate, so beim Hydrocephalus, bei der Meningitis u. s. w., ungewöhnliche Druckhöhen erreichten und die von der Hirndruckslehre construirten Wirkungen ausübten.

Scheinen doch für eine solche Annahme die schon erwähnten Versuche zu sprechen, auf welche die Hirndruckslehre sich

stützt und die angeblich durch Infusionen von Flüssigkeiten in den Schädelraum nicht nur „Hindruck“, Hirnanämie und Hirndrucksymptome im Allgemeinen, sondern im Speciellen noch, was von besonderer Wichtigkeit wäre, festgestellt haben sollen, dass jeder künstlichen Druckhöhe ein besonderes Krankheitssymptom entspräche, und dass der Tod dann eintrete, wenn die Spannung der Infusionsflüssigkeiten dem Caratidendruck gleichkäme und also, wie man deducirte, die Gehirncapillaren zum Verschluss brächte und jeden Zufluss von arteriellem Blut zum Schädel hemmte! Eine Controle dieser Angaben ist von allergrösster Bedeutung. Denn liesse sich, wenn auch nur auf dem Wege des Versuches, eine Flüssigkeit im Schädel unter abnorm hohem Druck, wenn auch nur kurze Zeit, erhalten und so die Existenz eines wenn auch nur künstlichen Hirndruckes mit Sicherheit beweisen, so gewänne damit die Vorstellung eines unter ganz abnormen Verhältnissen einmal auch natürlich entstehenden „Hirndrucks“ doch schon einen gewissen Schatten von Wahrscheinlichkeit.

1. Methode, den Schädelraum durch Infusionen allgemein zu beschränken.

Um die angeregte Frage zu entscheiden, bin ich in folgender Weise verfahren (vergl. Fig. I):

Ein grosser, mit einer Luftpumpe (*L*) communicirender Gasometer (*G*), der als Windkessel dient, wird einerseits mittelst einer T-förmig getheilten Röhre (*R*) mit einem kleinen Reservoir (*Rv*), der die Infusionsflüssigkeit enthält, anderseits mit einem Quecksilbermanometer (*M*) des Kymographion in Verbindung gesetzt. Von dem Flüssigkeitsreservoir (*Rv*) führt ein Schlauch zu einer in die Trepanöffnung des Versuchsthieres hermetisch eingeschraubten Stahlcanüle (*Sk*)[1] und vermittelt den Übertritt der Infusionsflüssigkeit in den Raum zwischen Schädel und Gehirn Sobald das Versuchsthier mittelst der Schraube (*Schr*) des Vivi-

[1] Die Construction derselben, namentlich ihr konisch sich verengendes mit einer auf ihrer Aussenseite befindlichen Schraubenwindung versehenes Ende sind aus der Zeichnung (*Sk*, Fig. I) leicht erkennbar. Sie wurde mir von Herrn Baltzar, Leipzig, verfertigt.



sectionstisches in das Niveau des Nullpunktes des Manometers gehoben worden ist, wird die Infusionsflüssigkeit in den Schädelraum des Versuchsthieres durch Bewegungen des Stempels der Luftpumpe eingepresst und der Druck, unter welchem das geschieht, durch den Schwimmer des entsprechenden Quecksilbermanometers an der rotirenden Trommel verzeichnet. Dieselbe Trommel nimmt gleichzeitig auch die graphischen Zeichen der Blutdruckschwankungen auf. Diese werden entweder durch den Schwimmer eines zweiten, mit dem erforderlichen Blutgefäss (*B*) verbundenen Manometers vermittelt, wenn der Blutdruck einer Arterie zu messen ist, oder durch den Hebel eines Marey'schen, mit einem mit Soda gefüllten Manometer verbundenen Kardiographen, wenn der Druck einer Vene aufgeschrieben werden soll.

Als Infusionsmedien verwende ich eine auf einige dreissig Grade erwärmte Kochsalzlösung von 0·6%, und bei gewissen Versuchen mit besonderem Vortheil atmosphärische Luft.

2. Die Wirkungen der intracraniellen Infusionen.

Die Resultate waren folgende:

A. Reactionen des Gehirnes.

Es hat im Grossen und Ganzen keinen wesentlichen Einfluss, ob man den Druck, mittels dessen die Infusionsflüssigkeit in den Schädel getrieben werden soll, allmählich, sprungweise oder plötzlich steigert. So lange derselbe eine gewisse Höhe (ungefähr 80 *mm* Hg) nicht übersteigt, bringt er gewöhnlich auch am Versuchsthier keinerlei Wirkungen hervor. Erst wenn die Infusionsflüssigkeit die wirksame Druckhöhe erreicht hat, beginnen Gehirnsymptome aufzutreten.

Aber es lässt sich weder bezüglich dieser Druckhöhe, noch auch bezüglich der durch sie hervorgerufenen Reactionen irgend etwas Constantes nachweisen.

Bald ist eine grosse (140 *mm* Hg.), bald eine kleine (80 *mm* Hg.) Infusionskraft nöthig, um die Phänomene zu erzeugen. Und diese selbst können bald mehr, bald weniger vollständig, bald stark, bald schwach hervortreten — und zuweilen sogar derart lückenhaft, dass ein plötzlich eintretender,

höchstens von einigen leichten Zuckungen begleiteter Tod des Versuchsthieres der einzige und alleinige Erfolg des Versuches bleibt.

Verzeichnet man nun gar den Druck, bei welchem die Infusionsflüssigkeit diese so verschiedenen Wirkungen ausübt, so ist man erstaunt, zu finden, dass auch nicht die geringste Gesetzmässigkeit zwischen jenem Druck und letzteren besteht und dass einerseits der Tod des Versuchsthieres eintreten kann, lange bevor noch die Infusion den Druck der Carotis erreicht (Curve V), wie anderseits das Thier ungestört fortzuleben im Stande ist, auch wenn die Infusion zu seinem Schädel den Druck der Carotis weit übertroffen hat (Curve II und III). Constant ist allemal nur das Eine. Ist erst eines der genannten Phänomene mit einer gewissen Stärke aufgetreten, so folgen auch die übrigen sogenannten „Hirndrucksymptome“ — Nystagmus, veränderter Puls, Respirationsstörungen, tetanische Krämpfe, Coma und Tod — mit grosser Vollständigkeit nach, oder sie sind, wenn das einmal nicht geschieht, jedenfalls doch leicht zu erzeugen, wenn man den Infusionsdruck auch nur um ein Minimum erhöht (Curve II bei 6 und 9 und III bei 6 und 9). Aus alledem ergibt sich mit voller Klarheit: Die einzelnen sogenannten „Hirndrucksymptome“ sind einander gleichwerthig. Die absolute Kraft, mit welcher die Infusionsflüssigkeit in den Schädel dringt, ihr Druck also ist für die Wirkungen, die sie hervorbringt, kein massgebender Factor. Zwischen jenem Druck und diesen Wirkungen kann ein irgendwie beschaffenes Verhältniss der Abhängigkeit nicht nachgewiesen werden.

Mit einem Wort: Die sogenannten „Hirndrucksymptome“ haben mit dem sie erzeugenden Druck als solchem, d. h. mit dem Druck als einer rein physikalischen Wirkung nichts zu thun.

B. Verhalten der Arteriencurve.

Das Verhalten der Arteriencurve gleicht dem der allgemeinen Infusionserscheinungen principiell vollkommen insofern, als sich

an ihr das allgemeine Gesetz bestätigt, dass auch sie erst von einer bestimmten Höhe des Infusionsdruckes ab Änderungen erleidet, dass diese Änderungen, sobald sie erst einmal eingetreten sind, durch die geringste Steigerung der Infusion mächtig angeregt werden und endlich, dass sie einmal wachgerufen in charakteristischem Verlauf bis zu dem gewöhnlich nicht ausbleibenden Tode des Thieres ihren pathologischen Charakter beibehält. Letzterer äussert sich in folgendem speciellen Verhalten der Curve (vergl. Curve II):

Nachdem der Infusionsdruck zum Schädel eine gewisse Höhe erreicht hat und bis dahin der Druck in der Carotis sein normales Niveau nicht geändert hat, geht ganz plötzlich (Curve II, 6) der Arteriendruck in die Höhe. Diese Steigerung fällt genau mit dem Beginn der allgemeinen eben geschilderten Infusionsphänomene zusammen und beruht demnach gewiss auf denselben Ursachen wie diese. Die Grösse der Blutdrucksteigerung schwankt in weiten Grenzen (vergl. Curve II, 6; III, 6 und 7; u. s. w.) und geht schnell vorüber. Aber jede neue noch so geringfügige Infusion bringt, wie bereits erwähnt, neue und immer heftigere Drucksteigerungen hervor (vergl. Curve II, 6 und 9; III, 6 und 9). Finden keine neuen Infusionen statt, so geht die Blutdruckcurve in unregelmässige Wellen über, die immer kleiner, unregelmässiger und niedriger werden und schliesslich unter continuirlichem Abfall ganz aufhören (Curve II von 7 ab, dann von 9 ab und IV von 5 ab.) Dabei spielt auch der absolute Werth des Infusionsdruckes keine massgebende Rolle. So kann der Druck in der Arterie noch unverändert bleiben, während die Infusion zum Schädel diesen Druck schon erreicht oder gar übertroffen hat (Curve II. Während in der Carotis 110 *mm* Hg. gemessen wurden, treten die ersten Phänomene erst bei einem Infusionsdruck von 120 *mm* Hg. auf). In anderen Fällen ändert sich der Arteriendruck schon, bevor noch die Infusionsspannung an diese Höhe heranreicht. Und endlich sinkt die einmal gesteigerte Arteriencurve continuirlich auch dann, wenn der diese Steigerung veranlassende Infusionsdruck unverändert der gleiche bleibt (Curve II, IV u. s. w.).

Es ergeben sich hieraus für die Wirkungen der intracraniellen Infusionen auf die Arteriencurve folgende Schlüsse:

Auch zwischen Infusions- und Artoriendruck besteht keine correlative Beziehung. Die Form der Arteriencurve aber entspricht nicht der einfachen Druckcurve, wie sie in den Arterienstämmen durch mechanische Behinderungen im Gebiete ihrer Capillaren erzeugt wird. Jene sind geradlinig und der Grösse der Behinderungen im Capillargebiete einfach proportional.

Mit einem Wort:

Infusionen in den Schädel wirken nicht mechanisch durch Capillarcompression. Sie können desshalb auch nicht die Fähigkeit besitzen, auf mechanischem Wege Gehirnanämien zu erzeugen.

C. Verhalten der Venencurve.

Die Venencurve wird während continuirlicher Infusionen in den Schädel in folgender charakteristischen Weise beeinflusst. Noch bevor die in den Schädel eingepresste Flüssigkeit die ersten Infusionsphänomene anregt und die Arteriencurve aus ihrer physiologischen Ruhe bringt, regt sie schon eine Drucksteigerung in der das Blut aus dem Schädel abführenden Vene an.[1]

Diese Steigerung (vergl. Curve VII) ist im Beginn eine ganz allmälige und bleibt eine solche bis ungefähr zu der Zeit, wo die Infusionsphänomene beginnen und mit ihnen die Arteriencurve sich erhebt. Ohne dass sich in der Continuität der Infusionen zum Schädel irgend etwas zu ändern braucht, geht dann die Venencurve ganz plötzlich steil in die Höhe und sinkt dann, nachdem sie ein gewisses Maximum erreicht hat, continuirlich und bis zum Tode des Versuchsthieres unaufhaltsam wieder ab (Curve VII, 8).

Diese Thatsache des Übertrittes der Infusionsflüssigkeit aus dem Schädel in die Venen des Halses und seine tödtliche Wirkung ist von besonders grosser Wichtigkeit.

---

[1] Vergl. Curve IX. Die Drucksteigerung beginnt fast gleichzeitig mit der Infusion in den Schädel, in Curve X bei 60 *mm* Hg. der Infusionsflüssigkeit.

Sie beweist, dass eine intracranielle Flüssigkeit schon tödtlich wirkt, wenn sie nur den so überaus niedrigen Druck der intracraniellen Venensinus erreicht, **dass es demnach einen höheren Druck, als den von etwa 5—8*mm* Hg. im Schädel überhaupt nicht geben kann.** Nun besitzen die Capillaren stets einen höheren Druck als die Venen, weil der Druck vom Anfang der Aorta nach dem rechten Herzen zu continuirlich sinkt.

Folglich muss die Vorstellung, als könnten im Schädel Spannungen existiren, welche die die Venen an Druck übertreffenden Capillaren comprimiren könnten, d. h. also die alte Vorstellung von der Existenz eines „Hirndruckes“ als einfach physiologisch paradox bezeichnet werden.

Die Wichtigkeit dieser Thatsache machte es nöthig, sie noch durch einen besonderen, ganz unzweideutigen Versuch in directer Weise zu illustriren.

War es richtig, dass die Infusion in den Schädel und die durch sie hervorgerufene Überfluthung der Schädelvenen den Tod herbeiführt, ehe die infundirte Flüssigkeit sich zum Druck der Capillaren erhebt, so müssen zur Zeit der tödtlichen intracraniellen Infusion die Capillaren des Gehirns offen und wegsam bleiben.

Um festzustellen, ob das der Fall ist oder nicht, spritzte ich im Moment des durch Infusion bewirkten Todes und während des höchsten Manometerstandes der Infusionsflüssigkeit, also auch „intracraniellen Druckes“, in die Gehirncapillaren der Versuchsthiere von der Carotis aus Karminleim. Ich konnte auf diese Weise — am gehärteten Gehirn mit Hilfe des Mikroskopes — constatiren, dass derjenige intracranielle Druck der Infusionsflüssigkeit, welcher tödtlich wirkt, die Wegsamkeit der Capillaren nicht im allergeringsten beeinträchtigt.

D. Mechanismus der Infusionen.

Gerade dieses Ergebniss durchleuchtet mit seinem klärenden Licht auch die früheren Resultate. Denn wenn es einen höheren

Druck im Schädel, als den der Venen nicht geben kann, so ist damit noch der besondere Beweis für die Richtigkeit unseres früheren Schlusses, gegeben, dass die verschiedenen Infusions- oder, wie man sie früher genannt hat, „Hirndruckssymptome“ vom Infusionsdruck unabhängig und bezüglich dieses Druckes einander vollständig gleichwerthig sein müssen. Und ebenso klar wird es unter diesen Verhältnissen, wie die intracranielle Infusion nie die Gehirncapillaren comprimiren, und demnach auch nie eine mechanische Gehirnanämie erzeugen kann, was uns die Untersuchung der Arteriencurve und der injicirten Capillaren noch besonders gelehrt hat.

Aber wir lernen aus dem Verhalten der Venencurve noch manches Andere. So beispielsweise: welchen Werth es habe, wenn früher behauptet wurde, man könne durch Infusionen in den Schädel in dessen Raum verschiedene Druckhöhen künstlich erzeugen und durch diese verschiedenen Druckhöhen verschiedene „Hirndrucksymptome“ (vergl. hierüber meine früheren Arbeiten),[5] wenn man gar behauptet hat, dass mit einer Kraft von 120, ja 800 (!) *mm* Hg. gegen das Gehirn unmittelbar gedrückt werden müsse, wenn man den Carotidenstrom im Schädel gleichsam die Wage halten, das Gehirn vollends blutleer machen und auf diesem Wege durch Gehirnanämie ein Thier tödten wolle.

Und noch Eines zeigt die Venencurve klar und deutlich, die Thatsache, dass der Druck, mit welchem eine Infusionsflüssigkeit in den Schädel gepresst wird, nicht etwa den Druck angibt, welchen die Infusionsflüssigkeit auch im Schädel erreicht, wie früher angenommen worden ist, sondern nur einfach die Kraft kennen lehrt, welche nöthig ist, um der infundirten Flüssigkeit im Schädel den Weg bis zu den Venen zu bahnen und ihr so im Schädel nur eine Spannung zu geben, welche im günstigsten Falle dem niedrigen Druck von 5—8 *mm* Hg. (!) der intracraniellen Venen gleichkommt.

Und endlich klären diese Thatsachen eine noch besonders missdeutete Erscheinung auf, — die, dass man auch bei den kräftigsten Infusionen in den Schädel nach dem Tode des Thieres das Gehirn nie abgeplattet, nie zusammengedrückt findet. Natürlich. Kann es ja doch gar nicht anders sein. Wenn



ein Druck von 5 *mm* im Schädel schon tödtlich wirkt, so wird heute wohl Niemand mehr in jener so merkwürdig verkannten Erscheinung den Beweis von der „Incompressibilität" des Gehirngewebes erblicken, sondern die einfache Folge dessen, dass Infusionen in den lebenden Schädel niemals Druckhöhen in dessen Höhle erreichen können, welche auch nur die geringsten comprimirenden Wirkungen auf die immerhin mechanischen Widerstand leistende Materie der lebenden Gehirnsubstanz auszuüben im Stande wären.

3. Erklärung der Infusionswirkungen.

Nachdem wir die Endeffecte der intracraniellen Infusionen und den Weg, den dieselben nehmen, also deren Mechanismus kennen gelernt haben, bleibt uns jetzt nur noch übrig, zwischen jenen Endeffecten und diesem Mechanismus das innere Band wissenschaftlich herzustellen. Dieses Ziel zu erreichen, erschien es mir vor Allem nöthig, festzustellen, welcher Zusammenhang bestehe zwischen dem Eintritt der Infusionsflüssigkeit in die Venen des Schädels und der Erregung des Gehirnes zu den bekannten Phänomenen.

Es war von vornherein klar, dass eine Flüssigkeit, die in die Venen des Schädels eintritt und dabei das Gehirn erregt, die Venen verlassen und mit den nervösen Elementen des Gehirnes in nähere Berührung kommen müsse.

A. Entstehung des Gehirnödems.

Die Art, wie das geschieht, näher kennen zu lernen, benutzte ich zu den Infusionen mit löslichem Berlinerblau — deren Wirkungslosigkeit auf das Gehirn vorher erprobt war — versetzte Kochsalzlösungen. Den Weg der Infusionsflüssigkeit zu den Gewebselementen musste die gefärbte Flüssigkeit direct zeichnen.

Es fand sich, dass sowohl in den Fällen, in welchen die Infusionen tödtlich gewirkt hatten, als in denjenigen, in welchen die Thiere eine mehr oder minder vollständige Reihe von Phänomenen dargeboten hatten, das Gehirn von der gefärbten Infusionsflüssigkeit in grösserer und geringerer Ausdehnung durchtränkt war.

Die genauere Untersuchung der Infusionsflecke ergab, dass der Farbstoff unter der Pia, in den sogenannten „subarachnoidealen“ Räumen sass und eine besondere Neigung zeigte, sich an der Basis und um das verlängerte Mark herum zu sammeln.

Erwägen wir nun, dass die Infusionsflüssigkeit, wie uns die Venencurve lehrt, gleich nach dem Eintritt in den Schädel in die Venen gelangt, erwägen wir ferner, dass, wie uns die Untersuchung der Infusionsflecke zeigt, der Infusionsstoff sich später in den subarachnoidealen Räumen findet; — so ist der Weg leicht verständlich, welchen die in den Schädel eingepresste Flüssigkeit daselbst zurücklegt.

Wissen wir doch, dass Venen einen gesteigerten Zufluss nur so lange gut vertragen, so lange sie denselben in ihren gedehnten Wandungen zu beherbergen im Stande sind, dass dagegen, sobald jener Zufluss grösser wird, als dieser Dehnbarkeit entspricht, Serum aus den kleinsten Venen aus- und in die Lymphgefässe eintritt, und endlich, dass, falls auch der gesteigerte Lymphstrom nicht genügt, der Venenüberfluthung die Wage zu halten, das transsudirte Serum die Lymphwege durchbricht, zwischen die Elemente der Gewebe eindringt und so Ödem hervorbringt.

Bei dem bekannten Verlauf der blut- und saftführenden Gefässe des Gehirnes in der Pia ist es nun leicht verständlich, wie jedes Ödem des Gehirnes die subarachnoidealen Räume füllen muss.

Und so kommen wir zu dem Schluss, dass die Infusionsflüssigkeiten im Schädel, indem sie daselbst in die subarachnoidealen Räume treten, Gehirnödem erzeugen, und dass sie das schon dann thun, wenn sie innerhalb des Schädels nur eine dem niedrigen Venendruck entsprechende oder doch nur um ein Geringes übertreffende Spannung erreichen.

Da nun andere Veränderungen, als die eben beschriebenen Ödeme an den Gehirnen selbst, welche infundirt worden sind, nicht gefunden werden — denn die durch die Überfluthung der Venen naturgemäss entstehende Stauung in den entsprechenden Capillargebieten ist entsprechend dem Gehirnödem nur eine



partielle, keine allgemeine — und da alle sogenannten „Hirndrucksymptome", bis auf den plötzlichen Tod, der die Folge der Functionsunterbrechung auch anderer wichtiger Organe (siehe den folgenden Abschnitt) sein kann, lediglich Äusserungen gestörter Hirnfunction sind; so geht aus alledem klar hervor, dass die früher als „Hirndrucksymptome" gedeuteten Phänomene unter Anderem auch durch Gehirnödem veranlasst werden können. Und diese Thatsache beweist von Neuem, wie jene Symptome gar nichts Anderes sein können, als Reizungs- oder auch Lähmungsphänomene des Gehirnes. Wo Gehirnödem sie veranlasst, werden sie durch den Contact des Nervengewebes mit der pathologischen Ödemflüssigkeit wachgerufen, in anderen Fällen thun, wie wir nunmehr wissen, beliebige andere Alterationen desselben Gewebes das Gleiche.

Dieses Resultat aber klärt die früher von uns festgestellte Thatsache vollkommen auf, dass die Reizungsphänomene bei Infusionen in den Schädel so leicht variiren, und vor Allem, dass sie einander vollkommen äquivalent sind. Hängt es ja doch offenbar bei diesen Infusionen ganz vom Zufall ab, welche von den im verlängerten Mark enthaltenen Centren und in welcher Gruppirung dieselben von der Infusionsflüssigkeit gerade getroffen und dann erregt oder gar gelähmt werden, — oder mit anderen Worten: welche Symptome und in welcher Gruppirung sie hervorgerufen werden.

B. Beziehung des Schädels zum Herzen.

Doch gibt es noch ein zweites Organ, welches durch den Eintritt von Flüssigkeit in den Schädelraum direct und schwer leidet, und dieses Organ ist merkwürdigerweise das Herz.

Um die fundamentale Thatsache des so überaus leichten Übertrittes von Flüssigkeit aus dem Schädelraum in die Venen auch ohne feinere Messapparate grob demonstrabel zu machen, habe ich an Stelle der Flüssigkeiten, die, mit dem Blut sich mischend, in demselben leicht verschwinden, ein Medium zu den Infusionen in den Schädel benutzt, dessen Eintritt in die Venen und dessen Schicksale im Venenblut ohne alle Schwierigkeit mit den Augen verfolgt werden kann. Solche Eigenschaften besitzt die atmosphärische Luft.

Tritt Luft in die Venen ein, so schimmert dieselbe in Gestalt von Blasen und Bläschen durch die dünne und durchsichtige Wand derselben hindurch. Und öffnet man derartige Venen, so tritt schaumiges Blut aus ihnen heraus, dessen Luftgehalt ganz ohne Weiteres von selbst in die Augen fällt. Um Luft in den Schädelraum zu pressen, habe ich an meiner früher geschilderten Methode nichts geändert, als dass ich das zur Aufnahme der Infusionsflüssigkeit bestimmte Reservoir (*Rv*) leer liess oder einfach so umwendete, dass die in die Flüssigkeit tauchende Canüle mit der Luftpumpe, die über der Flüssigkeit endigende Röhre mit dem Schädel in Verbindung trat. Nun konnte, sobald die Luftpumpe in Action trat, nichts Anderes, als Luft in den Schädel gelangen.

Die Wirkung war eine ausserordentlich eclatante.

Das Manometer verhielt sich im Beginn der intracraniellen Luftinfusion wie bei der Infusion von Flüssigkeiten in den Schädel. Es ging zuerst allmälig, dann aber nach einiger Zeit ganz plötzlich und mit jäher Gewalt in die Höhe, während das Thier unter heftigen Krämpfen und schweren Respirationsstörungen schnell dem Tode erlag. Bei der Infusion von Luft in den Schädel bleibt das Manometer auf dem Gipfel seiner Erhebung stehen und verändert diese seine Stellung nicht, während es bei Flüssigkeitsinfusionen in den Schädel, wie wir gesehen haben, von seinem Maximum wieder allmälig absinkt. (Vergl. die Luftcurven IX und X mit den Flüssigkeitscurven VII und VIII.)

Die Lösung für dieses Verhalten bringt der Augenschein. Mit dem Moment der jähen Drucksteigerung in der Vene des Halses sieht man schön und klar Luftblasen in derselben perlen. Dieser Eintritt von Luft in die Venen vom Schädel aus ist es also, der das Manometer so schroff in die Höhe treibt und es auf dieser Höhe festbannt.

Interessant ist das Ergebniss der Section. Die Halsvenen sind insgesammt mit Luft gefüllt und haben dieselbe bis zur oberen Hohlvene, ja bis in die Kammer des rechten Herzens geleitet. Das rechte Herz ist durch diese Luft wie eine Trommel aufgebläht. Die Spannung der in ihm enthaltenen Luft hat einerseits den Abfluss des Blutes aus der unteren Hohlvene in die



rechte Vorkammer verhindert und anderseits ausgereicht, in diese und von ihr in das ganze System der Cava inferior — in entgegengesetzter Richtung des Blutstromes — Luft zu treiben. Daraus erklärt sich der weitere Befund einer mächtigen venösen Stauung in allen Organen des Unterleibes und eines reichen Luftgehaltes in ihren Venen. Die Leber zeigt sich in Folge dieser luftembolischen Stauung am auffallendsten verändert. Sie ist mächtig angeschwollen, dunkel verfärbt und ergiesst auf Druck aus ihren Schnittflächen eine reiche Menge dunkeln, schaumigen, luftreichen Blutes, genau so, wie eine ödematöse Lunge, der sie täuschend ähnlich wird. Aber auch in den anderen Unterleibsorganen, den Nieren, dem Darm u. s. w. kann man die venöse Stauung leicht constatiren und den Eintritt der Luftbläschen in die feinsten Capillaren verfolgen.

Kommt es unter dem Druck der embolisirten Luft zu einer Zerreissung von Venen, so tritt diese Luft in den subperitonealen Raum ein, bläht ihn auf und erzeugt eine Emphysematose des Peritoneums, wie sie ähnlich unter anderen Verhältnissen wohl nie gesehen wird.

Der Abschluss des venösen Blutes vom rechten Herzen macht den weiteren Befund an der Leiche erklärlich, den des Blutmangels im System der Pulmonalarterie und in Folge davon des arteriellen Systems überhaupt.

Die Lunge ist vollkommen blass und blutleer, das linke Herz bis auf den letzten Blutstropfen geleert und alle von der Aorta versorgten Organe vollkommen arteriell anämisch.

Diese Anämie trifft natürlich auch das Gehirn. Und so ist es klar, dass bei diesen Versuchen der Luftembolie des rechten Herzens die Krämpfe, die Respirationsstörungen u. s. w., kurz die auch hier auftretenden „Hirndrucksymptome“, ein neues und bezeichnendes Merkmal ihres Wesens, durch die plötzliche Unterbrechung der Blutzufuhr zum Gehirn entstehen.[1]

Was uns an dieser Stelle an vorstehenden Versuchen am meisten interessirt, das ist indess nicht der Nachweis der bereits hinreichend klar erwiesenen Natur der sogenannten „Hirndruck-

---

[1] Daher sehen wir im Momente der Entstehung der mächtigen Gehirnreizung einen plötzlichen Abfall in der Blutdruckcurve. — Curve V bei 4.

symptome" als einfacher Reizungs- und Lähmungserscheinungen des Gehirnes, sondern der Beweis, dass zwischen Schädel und Herz eine überaus freie Communication besteht, dass diese Communication jedem intracraniellen Medium den Eintritt in das rechte Herz und von dort aus in das Gebiet der Pulmonalarterie, durch deren Capillaren in das System der Aorta und durch Rückstauung sogar in das der unteren Hohlvene gestattet, sobald intracraniell Druckkräfte wirken, welche die so geringe Spannung der intracraniellen Venen auch nur um ein Minimum übertreffen.

Ob die am Thier nachgewiesene fast offene Verbindung zwischen der Schädelhöhle und dem rechten Herzen auch im lebenden Menschen existirt und bei ihm in retrograden Embolisirungen des Herzens vom Schädel aus zum Ausdruck kommt, darüber können zur Zeit, wo dies Bestehen jener Verbindung eben erst erwiesen worden ist, selbstverständlich Erfahrungen noch nicht vorliegen. Dass solche Embolisirungen aber möglich sind, das anzunehmen gestattet mir eine höchst interessante Wahrnehmung des Herrn Hofrathes Prof. Dr. Ed. v. Hofmann in Wien, der sie mir persönlich mitzutheilen die Güte hatte. Man findet bei menschlichen Leichen, besonders solchen, die einige Zeit im Wasser gelegen haben, zuweilen im rechten Herzen Gehirnsubstanz. Herr Hofrath Hofmann spricht mit Recht die Ansicht aus, dass bei der Leiche der Druck der sich im Schädel entwickelnden Fäulnissgase die Kraft sei, welche das zerfallende Gehirn aus dem Schädel in das Herz treibt.

Diese Beobachtung lehrt jedenfalls soviel, dass die von mir durch den Versuch am Thier nachgewiesene Möglichkeit einer Embolisirung des Herzens vom Schädel aus auch für den Menschen nicht ausgeschlossen ist. Und damit ist der alten Lehre vom „Hirndruck" noch aus ganz besonderen Gründen jeder Boden entzogen.

V. Die Regulirung der Cerebrospinalflüssigkeit unter normalen und die Ansammlungen derselben unter pathologischen Verhältnissen.

Die erwiesene fast freie Communication zwischen Schädelraum und intracraniellen Venen hat nicht nur eine Wichtig-

keit für die Pathologie, sie hat auch ihre physiologische Bedeutung.

Wir werden dieselbe leicht finden, wenn wir uns dreier Dinge erinnern: 1. der Spannung, welche der Liquor unter normalen Verhältnissen besitzt, 2. der Kräfte, welche die Bildung desselben beherrschen und 3. der Spannungsänderungen, welche der Liquor bei intracraniellen Raumbeschränkungen erleidet.

Die normale Spannung des Liquor fand ich nach meiner Methode[5] dem Druck der Capillaren des Gehirnes gleich, also von geringem positiven Werth und ungefähr 5—8 *mm* Hg. entsprechend.

Eine Steigerung der Liquorbildung konnten wir unter dem Einfluss eines erschwerten Abflusses des venösen Blutes zum rechten Herzen, also bei Stauungen des Blutes in den Venen des Schädels, somit unter der Wirkung eines erhöhten Druckes in den Gehirncapillaren feststellen.

Bei intracranieller Raumbeschränkung endlich nimmt, wie sich mit Sicherheit hat nachweisen lassen, die physiologische Spannung des Liquor nicht zu. Wir haben früher hieraus geschlossen, dass dem durch intracranielle Herde verdrängten Liquor jederzeit Abflusswege zu Gebote stehen, vermöge welcher er unter solchen Verhältnissen den Schädelraum mit Leichtigkeit verlässt und dadurch jeder Spannungszunahme entgeht.

Der von Key und Retzius, Schwalbe und Luschka nachgewiesene Zusammenhang der subarachnoidealen Räume mit den Nervenscheiden, den Lymph- und Blutgefässen des Halses hat uns damals die Wege vermuthen lassen,[5] auf welchen der aus den subarachnoidealen Räumen verdrängte Liquor so leicht zum Schädel hinaustritt.

Die zuletzt besprochenen Versuche und der durch sie nachgewiesene Zusammenhang des Schädelraumes mit den Venen verdrängt aus der ganzen Reihe unserer Schlussfolgerungen auch die letzte „Vermuthung“ und setzt an ihre Stelle eine ganz bestimmte und erwiesene Thatsache.

Die Cerebrospinalflüssigkeit tritt, wie wir nunmehr wissen, bei jedem, auch dem geringsten Überdruck aus den subarachnoidealen Räumen in das System der Venen über. Und diese Thatsache schliesst

unsere Ergebnisse über das Wesen des Liquor zu einem Kreise ab, in welchem auch die Erklärung der Natur seiner physiologischen Regulationen Raum findet.

Danach ist über das Wesen des Liquor und seine Regulirung Folgendes zu erklären:

Der Liquor ist ein Transsudat aus dem Blut der Gehirncapillaren und hat als solcher einen etwa seiner Quelle entsprechenden geringen positiven Druck von 5—8 *mm* Hg. Indem der Liquor unter dem Einflusse des in den Gehirncapillaren herrschenden Druckes transsudirt, gelangt er in die perivasculären Räume und füllt sie sämmtlich aus.

Jede Neubildung von Liquor führt zu einem entsprechenden Abflusse in die intracraniellen Venen und von hier aus nach dem rechten Herzen. Die Differenzen, welche zwischen dem in den Gehirncapillaren und dem in den intracraniellen Venen herrschenden Druck physiologisch bestehen, gehören zu den treibenden und regulirenden Kräften, welche den Strom des Liquor von den Capillaren nach den Venen hin beständig unterhalten.

Jede Störung der normalen Schwankungen dieser Differenzen muss auch die normale Strömung des Liquor schädigen.

Soweit bis heute bekannt ist, kann eine solche Störung nur von der venösen Seite her erfolgen, wenn sich der Druck in den Venen pathologisch erhebt und so derjenigen der Quelle des Liquor nähert. Der natürliche Abfall desselben — wie wir eben gesehen haben, eine der wichtigsten Kräfte, welche seine Strömung unterhalten — wird dadurch geringer. Und eine Stauung des Liquor ist nun unvermeidlich.

Alles, was den Abfluss des venösen Blutes aus der oberen Hohlvene zum rechten Herzen stört oder auch nur erschwert, muss also gleichzeitig der normalen Strömung des Liquor entgegenwirken und seine Regulirung stören.

Wie eine solche Stauung des Liquor und Störung seines normalen Abflusses auf das Gehirn einwirkt, ist schwer zu sagen.

Indem beides aber identisch ist mit Stauung und erschwertem Abfluss auch des Blutes aus den arteriellen Capillaren in die Venen, somit mit vermindertem Zufluss von arteriellem Blut in die Capillargebiete der Gehirnsubstanz zusammenfällt; — so muss jede Stauung des Liquor, wenn dieselbe



nicht schnell vorübergeht, wie beispielsweise schon bei jeder Exspiration, noch mehr beim Husten, sondern längere Zeit dauert, immer einhergehen mit den Erscheinungen einer unzureichenden Ernährung des Gehirnes, also gleichfalls mit den bekannten, hier so oft aufgezählten Phänomenen der Reizung und der Lähmung des Gehirngewebes: Nystagmus, Krämpfen u. s. w.

Ich kann diesen Abschnitt nicht verlassen, ohne die Ausblicke wenigstens kurz zu berühren, welche uns die eben erörterten Verhältnisse der Liquorbildung in die Pathologie überhaupt gewähren. Und da wollen wir uns zunächst dessen erinnern, dass es zwei Factoren sind, von welchen die jeweilige Menge des Liquor in der Schädelhöhle abhängt: 1. die Grösse der perivasculären Räume im Schädel und 2. der Druck im System der Venen.

Erwägen wir nun, dass die grössten Ansammlungen von Liquor, welche unter pathologischen Verhältnissen vorkommen, diejenigen des chronischen Hydrocephalus sind, so bleibt uns zur Erklärung desselben nur eine doppelte Annahme möglich, die Annahme einer primären Kreislaufsstörung im Venensystem des Kopfes oder die Annahme einer primären Existenz abnorm grosser perivasculärer Räume im hydrocephalischen Schädel.

Bei dem Mangel jeglicher Kreislaufstörungen beim Hydrocephalus sind wir zu dem Schluss genöthigt, dass beim Hydrocephalus chronicus sich abnorm grosse Mengen von Liquor im Schädel ansammeln, weil dieser Schädel schon in seiner Anlage abnorm grosse Höhlen besitzt.

Es ist umso nothwendiger, sich diese Verhältnisse klar zu machen, weil bis heute die Ansicht noch vielfach verbreitet ist, als ob die pathologischen Dimensionen des hydrocephalischen Schädels die Folgen der expansiven Wirkung abnormer Liquoransammlungen wären. Der Irrthum dieser Auffassung könnte umso verhängnissvoller werden, als man auf demselben — wie es auch bereits geschehen ist — die Idee aufbauen könnte, den Hydrocephalus — ähnlich, wie man es mit dem „Hirndruck" überhaupt gemacht hat — durch Entleerung des Liquor zu heilen.

Indem der Liquor nichts weiter ist, als ein passives Füllsel der gerade in der Schädelhöhle vorhandenen Räume, so ist auch seine massenhafte Ansammlung im hydrocephalischen Schädel eher ein von der Natur selbst geschaffenes Heilmittel, als eine Krankheit. Wer also dieses Heilmittel zerstört, der wirkt der heilenden Tendenz der Natur gerade entgegen. Und desshalb bleibt die Punction des hydrocephalischen Schädels, ebenso wie diejenige des durch „Hirndruck" „gespannten" vollkommen unphysiologisch und irrationell. Sie hat auch bisher keinen Erfolg zu verzeichnen und wird ihn auch in Zukunft nicht haben.

Schluss.

VI. Principien der Behandlung der sogenannten „Hirndrucksymptome".

Wenn es nun mit absoluter Sicherheit feststeht, dass ebensowenig, als der Liquor cerebrospinalis auch keine andere Flüssigkeit im Schädel eine abnorme, dem Capillardruck gleiche Spannung erreichen kann; — wenn hieraus ferner die Unmöglichkeit der Existenz einer Gehirnanämie einleuchtet, die durch jene fälschlich supponirten Spannungen mechanisch entstehen sollten; — wenn die als „Hirndrucksymptome" gedeuteten Phänomene einfache Folgen der Gehirnreizung und Gehirnlähmung sind; — wenn mit einem Worte die alte Lehre vom „Hirndruck" in allen ihren Voraussetzungen, Folgerungen und Schlüssen falsch ist: so müssen sich selbstverständlich auch die Principien ändern, welche die Therapie bisher befolgt hat, um gegen jene Phänomene auf Grund der herrschenden Lehre rationell und wirksam entgegenzutreten.

Bisher hat man, um den vermeintlichen „Hirndruck" zu beseitigen und das Gehirn von demselben zu entlasten, den Schädel — trepanirt.

Jetzt, wo wir wissen, dass es eine erhöhte intracranielle Spannung nicht gibt, wird man gegen die vermeintlichen „Hirndrucksymptome" mit anderen Waffen zu Felde ziehen müssen. Welcher Art diese Waffen sind, das werden wir leicht finden, wenn wir alles das an Stelle der alten Hirndrucklehre setzen, was unsere Untersuchung eben Neues ergeben hat.

Da müssen wir uns denn vor Allem vergegenwärtigen, dass das, was die alte Lehre vom „Hirndruck“ enthält, zwei vollständig verschiedenartige und desshalb ganz von einander zu trennende pathologische Zustände des Gehirnes umfasst, und zwar:

1. Die Wirkung intracranieller, den Schädelraum partiell beschränkenden Herde und

2. die Wirkung pathologischer, den Raum zwischen Schädel und Gehirn total ausfüllender Flüssigkeiten.

1. Von den ersteren steht es nunmehr fest, dass sie die Gehirnsubstanz thatsächlich comprimiren. Und man kann, wie ich[5] das experimentell nachgewiesen habe, bezüglich der Wirkungen dieser Compression drei Grade unterscheiden:

Der erste Grad umfasst diejenigen Compressionen oder Volumsverminderungen des gedrückten Gehirnes, welche die Gehirnsubstanz vollkommen gut und ohne jede Functionsstörung verträgt.

Als dritten Grad habe ich denjenigen bezeichnet, bei welchem der Druck schon als Trauma wirkt und das gedrückte Gewebe zertrümmert.

Das, was an Druck zwischen diesen beiden Graden liegt, gehört zum zweiten Comprossionsgrad, wegen einer Reihe höchst charakteristischer Functionsstörungen, die er hervorbringt, dem pathologisch wichtigsten unter allen.

Wirkt dieser zweite Compressionsgrad auf die motorische Sphäre (Stirnlappen) ein, so bringt er contralaterale Anfälle von klonischen Zuckungen, den von mir sogenannten „Hemiclonus“, dann spastische Erscheinungen und endlich Hemiplegien und in der Sphäre des Auges (unteres Scheitelläppchen) Störungen der motorischen Innervationen und der Ernährung des Augapfels,[1] aber nie eine Stauungspapille hervor. Es ist eine hervorragende Eigenthümlichkeit aller Wirkungen der Compressionen vom zweiten Grade, dass sie mit Aufhebung des

[1] Die zuerst von mir (Pathologie der Hirncompression, diese Sitzungsberichte, 1885, Bd. 88, S. 337) nachgewiesenen motorischen Eigenschaften der Sehsphäre sind in neuerer Zeit in Munk's Laboratorium, wie es scheint ohne Kenntniss meiner Arbeit, bestätigt worden. (Sitzgsb. d. Akad. d. W. zu Berlin, 16. Jänner 1890.)

Druckes, wie ich gezeigt habe, wieder verschwinden. Und diese Thatsache weist der Therapie den einzig rationellen Weg und lehrt die natürlichen Mittel kennen, die durch Compression des Gehirnes erzeugten unilateralen Krämpfe und Spasmen, sowie die Compressionshemiplegien zu beseitigen. Dieser Weg ist die operative Entfernung des drückenden Herdes.

Mit welchem Erfolge derselbe auf Grund meiner Untersuchung von namhaften Chirurgen betreten worden ist, das lehren die Arbeiten Gussenbauer's[8] und Albert's,[9] das lehren auch die Erfolge solcher Chirurgen, die ihr Verdienst in dieser Frage in ungebührlicher Weise dadurch haben erhöhen zu können geglaubt, dass sie die Arbeiten verschwiegen, denen sie ihre Anregung auf diesem Gebiete verdankten, oder gar die Quelle verunglimpften, die sie nährte.

2. Bezüglich der Wirkungen anormaler Flüssigkeiten, die sich im Schädelraum ergiessen, haben vorstehende Untersuchungen ergeben, dass sie nicht, wie die alte Lehre behauptet, die intracranielle Spannung erhöhen, sondern vielmehr, dass sie, wo sie nicht, wie im Hydrocephalus, geradezu ex vacao sich bilden, entweder durch Stauung im System der oberen Hohlvene entstehen (Stauungsliquor), oder die intracraniellen Venen activ überfluthen (entzündliche Exsudate [?]) und in beiden Fällen jedenfalls die Tendenz zeigen, zu Ödem des Gehirnes zu führen.

Daraus ergibt sich, dass die zur Beseitigung der Wirkung solcher Ergüsse von der alten Lehre eingesetzte Methode der „Entspannung“ des Schädelinhaltes durch Trepanation ein irrationelles und einer jeden wissenschaftlichen Grundlage entbehrendes Verfahren ist.

Venöse Hyperämien, Stauungs- und Überfluthungsödeme lassen sich nur durch Entspannung der Venen selbst, nicht aber durch Entleerung der Ödemflüssigkeiten beseitigen. Denn so lange der abnorme Druck oder die Überfluthung in den Venen besteht, so lange hört die Quelle des Ödem nicht auf zu fliessen. Und daraus ergibt sich mit Nothwendigkeit, dass gegen pathologische Ergüsse in den Schädel und deren Folgen nicht der schwere Eingriff der Trepa-



nation, sondern die indifferente Venaesection einzig und allein am Platz ist.

Oder mit anderen Worten:

Meine Compressionsphänomene: Hemiclonus, Hemispasmus, Hemiplegie, Paraplegie, trophische und motorische Störungen am Auge müssen durch operative Entfernung der sie veranlassenden Gehirntumoren beseitigt werden.

Meine Reizungs- und Lähmungsphänomene des Gehirnes (Nystagmus, Erbrechen, Störungen der Herzthätigkeit und der Respiration, Krämpfe, Coma) dagegen erfordern im Princip den Aderlass.

Inhalt.

Literatur.

1. v. Bergmann: Deutsche Chirurgie. Herausgegeben von Billroth und Lücke. Lfrg. 30, Stuttgart 1890.

Derselbe: Arch. f. klin. Chir. Berlin 1885, XXXII, S. 705.

2. Pagenstecher: Experimente und Studien über Hirndruck. Heidelberg 1871.

3. Leyden: Virchow's Arch. XXXVII.

4. Naunyn: Arch. f. exp. Pathol. u. f. Pharmak. Bd. XIV, 1881, S. 13.

5. Adamkiewicz: Archives de Neurologie. Paris 1882, Nr. 12.

6. Derselbe: Die Lehre vom Hirndruck und die Pathologie der Hirncompression. Diese Sitzungsber., Bd. 88, 1883.

Derselbe: Wiener Klinik. 1884, Heft 8 u. 9.

Derselbe: Encyclopädie der gesammten Heilkunde. II. Aufl., Artikel Gehirndruck.

Derselbe: Über Gehirn- und Rückenmarkscompression beim Menschen. Wiener med. Wochenschr. Nr. 41, 42, 43, 1888.

Derselbe: Pachymeningitis hypertrophica und der chronische Infarct des Rückenmarkes. Wien 1890, Hölder.

Derselbe: Klinische Zeit- und Streitfragen. Bd. 4, Heft 6, Wien 1890.

7. Koch und Filehne: Arch. f. kl. Chir. 1874, Bd. 17, S. 190.

8. Gussenbauer: Prager med. Wochenschr. 1885, Nr. 1 und 1886, Nr. 35.

9. Albert: Die Lehre vom Hirndruck. Eine kritische Studie. Klinische Zeit- und Streitfragen. III. Bd., 3. Heft, Wien 1889.

Ein ausführlicheres Literaturverzeichniss über den Hirndruck findet sich in meinen oben citirten Abhandlungen.

Erklärung der Tafeln.

Die Fig. 2 bis inclusive 12 stellen die Originalcurven in (auf photographischem Wege) verkleinerten Dimensionen, und zwar im Verhältniss von 3 : 1 dar.

Die starken und geraden Linien in denselben bezeichnen den graphisch registrirten Druck der in den Schädel der Versuchsthiere mittelst Luftpumpe gepressten Flüssigkeit ausserhalb des Schädels.

Die feinen Linien sind die vom Blutdruck selbst gezeichneten Curven. Von diesen stellen die Fig. 2 bis inclusive 6 und Fig. 11 arterielle, die Fig. 7 bis inclusive 10 venöse Curven dar.

Die über den Linien befindlichen Zahlen geben den Druck an, die unter denselben die zu einander gehörigen Abschnitte des Infusions- einerseits und des Blutdruckes anderseits.

Arterien- und Infusionsdruck sind in Millimeter Quecksilber, der Venendruck in Millimeter einer concentrirten Sodalösung ausgedrückt.

Fig. 1. Mein Infusions- und Registrirapparat nach der Natur gezeichnet. Nähere Beschreibung im Text, S. 462.

„ 2. Allmälige Steigerung des Infusionsdruckes. Laue NaCl-Lösung (0·6%). Erst bei 120 die (6) ersten Erscheinungen von Gehirnreizung. Bei 140 sehr heftige Reizerscheinungen. Mit Unterbrechung der Flüssigkeitszufuhr kehrt trotz unveränderten Druckes im Schädel allmälig normales Verhalten (Carotis 90) wieder. Eine leichte Steigerung im Schädel von nur 5 *mm* (bei 9) genügt nun, wo das Gehirn sich bereits im Reizungszustand befindet, um neue, sehr heftige Erscheinungen hervorzurufen. Doch tritt der Tod trotz 140 zum Schädel nicht ein, nachdem die Flüssigkeitszufuhr noch rechtzeitig unterbrochen worden ist.

„ 3. Sprungweise Steigerung des Infusionsdruckes bis 180. (0·6% NaCl) Infusionsflüssigkeit mit Berlinerblau gefärbt. Bei 100—120 beginnende Symptome. Zuerst leichter Nystagmus. Bei 8 Gerinnung. Unterbrechung von 15 Minuten. Nach derselben Carotis 80. Schädel 120. Steigerung des Infusionsdruckes um 20 *mm* Hg. heftige Erscheinungen, dann Abnahme derselben trotz weiterer Infusionen. Tod. Gehirn, besonders Kleinhirn, verlängertes Mark und die Seitenventrikel, zumal an der Oberfläche blau gefärbt. Blutgefässe des Gehirnes schön gefüllt; nicht comprimirt.

„ 4. Allmälige Steigerung des Infusionsdruckes. Atmosphärische Luft. Ohne Symptome bis zum Moment der Luft-

embolie. Das während eines Infusionsdruckes von 90 von der Carotis aus injicirte Gehirn zeigt vollständigst injicirte Arterien. In der Jugul. ext. Luft, die Carotis vollständig anämisch. Linkes Herz und Lunge blutleer, rechtes Herz und Leber venös und lufthaltig.

Fig. 5. Sprungweise Steigerung des Infusionsdruckes. Atmosphärische Luft. In der Jugularis ext. Luft. Die Carotis vollständig blutleer. Bei 80 *mm* Infusionsdruck plötzlicher Abfall des arterischen Blutdruckes durch Luftembolie des rechten Herzens und Unterbrechung der Blutzufuhr zum linken Herzen. Das Gehirn, bei Infusionsdruck von 80 injicirt, zeigt vollständigst offene Arterien. Alle Arterien des Körpers (besonders Lunge und linkes Herz) blutleer, alle Venen hyperämisch und lufthaltig.

„ 6. Plötzliche Drucksteigerung zum Schädel durch Luft. Bei 100 *mm* Hg. Eintritt der Symptome und Tod. Luftembolie.

„ 7. Verhalten des Druckes in der Vena jugularis ext. während Infusion zum Schädel (NaCl). Der Venendruck steigt bis zum Beginn der Gehirnreizung und sinkt von hier ab, trotz Steigerung des Druckes zum Schädel, beständig bis zu und nach dem Tode.

„ 8. Verhalten des Druckes in der Vena jugul. ext. während allmäliger Steigerung des Druckes zum Schädel mit Hilfe von lauer NaCl-Lösung. Die ersten Phänomene (beschleunigte Respiration) treten bei 6 auf.

„ 9 und 10. Luftinfusion in den Schädel. Verhalten des Druckes in der Vena jugul. externa.

„ 11. Carotiscurve während der Infusion einer ammoniakalischen NaCl-Lösung durch die zweite Carotis ins Gehirn. *a* Anfang, *b* und *c* Fortsetzungen, *d* Ende derselben.

XXVII. SITZUNG VOM 18. DECEMBER 1890.

Der Secretär legt den eben erschienenen 57. Band der Denkschriften vor.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Zur Theorie der regulären Kettenbrüche.“

Der Secretär legt eine Abhandlung von Herrn Dr. Theodor Gross, Privatdocent an der technischen Hochschule in Berlin, vor, betitelt: „Chemische Versuche über den Schwefel“.

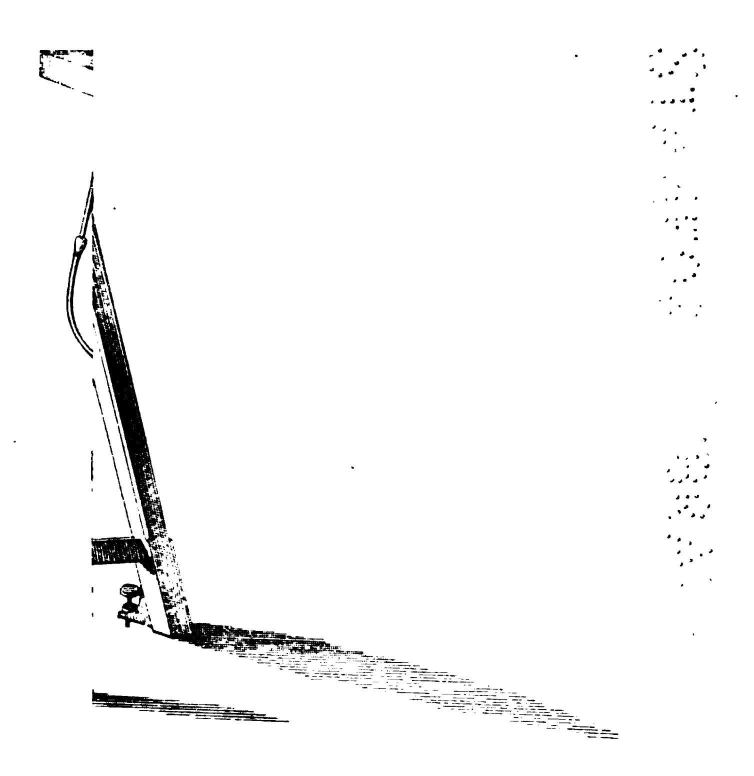
Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung des Herrn Prof. G. v. Niessl in Brünn, betitelt: „Bahnbestimmung des grossen Meteors vom 17. Jänner 1890.“

Das w. M. Herr Director E. Weiss spricht über den Kometen, den der Assistent der Wiener Sternwarte Herr R. Spitaler in den Morgenstunden des 17. November d. J. entdeckte.

Herr Prof. Dr. J. M. Pernter überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Die Windverhältnisse auf dem Sonnblick und einigen anderen Gipfelstationen.“

Herr Dr. Gustav Kohn, Privatdocent an der Wiener Universität, überreicht eine Abhandlung: „Über einige projective Eigenschaften der Poncelet'schen Polygone.“

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität zu Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über eine Consequenz der Poisson-Mosotti'schen Theorie.“



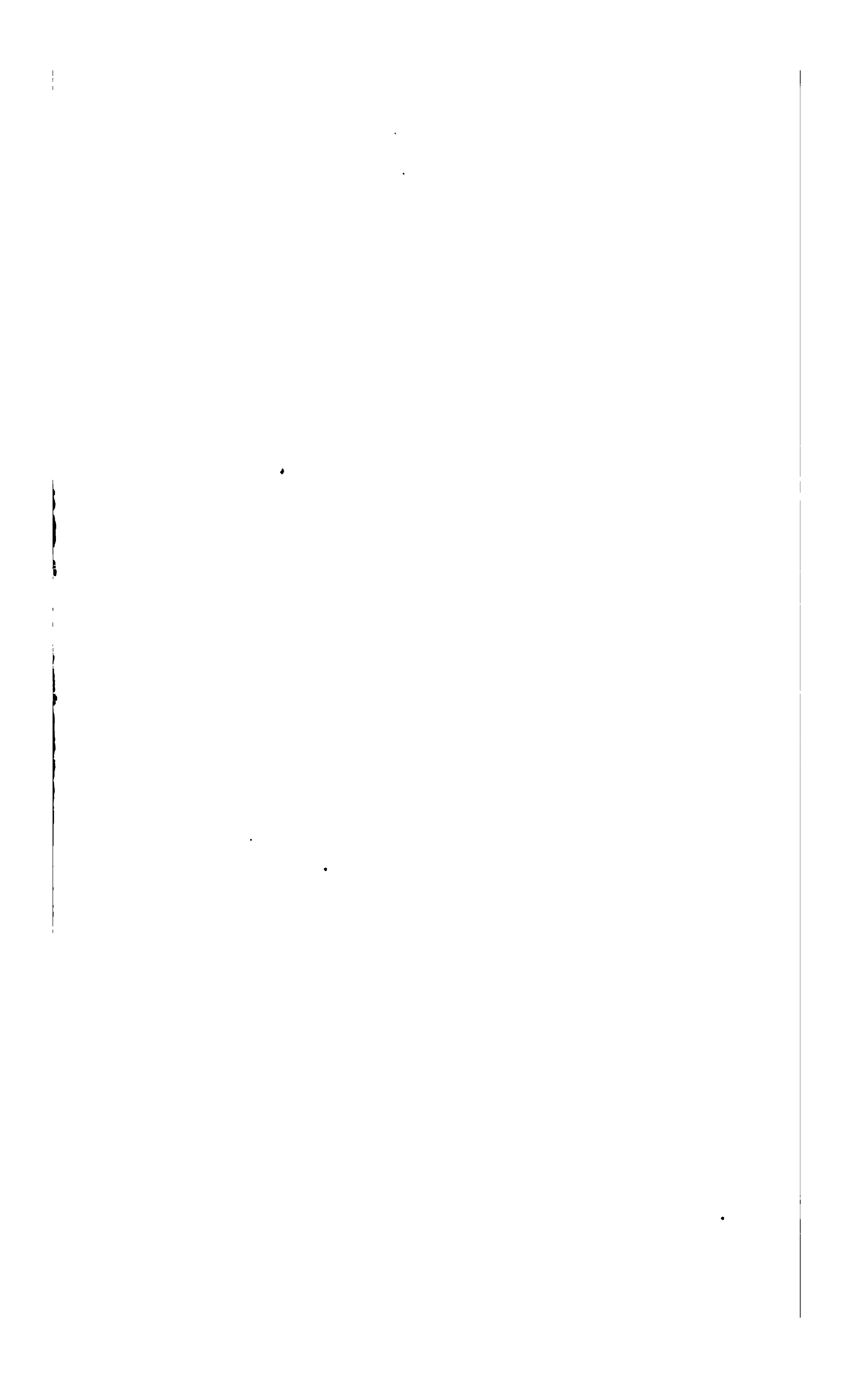
Lith Anstalt v. J. Barth, Fünfhaus Wien

).

Tod.

Tod

Lith Anstalt v. J. Barth Wien Fünfhaus.




Stanford University Libraries
3 6105 007 777 316

